



Vers la réalisation de composants nanoélectroniques par anodisation localisée par AFM

Nicolas Guillaume

► To cite this version:

Nicolas Guillaume. Vers la réalisation de composants nanoélectroniques par anodisation localisée par AFM. Electronique. INSA de Lyon, 2015. Français. <NNT : 2015ISAL0127>. <tel-01339868>

HAL Id: tel-01339868

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01339868>

Submitted on 30 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée devant

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR

Spécialité : Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

Ecole Doctorale : Electronique, Electrotechnique, Automatique

Par

Nicolas GUILLAUME

Vers la réalisation de composants nanoélectroniques métalliques par anodisation localisée par AFM

Soutenance prévue le 14 décembre 2015 devant la commission d'examen :

Présidente de jury	Jumana Boussey	Directrice de Recherche CNRS (LTM, CEA-LETI, Grenoble)
Rapporteur	Laurence Ressler	Professeur des Universités (INSA de Toulouse)
Rapporteur	Christophe Vallee	Professeur des Universités (UJF de Grenoble)
Examineur	Francis Calmon	Professeur des Universités (INSA de Lyon)
Directeur de thèse	Martine Le Berre	Maître de Conférences (INSA de Lyon)
Co-encadrant de thèse	Etienne Puyoo	Maître de Conférences (INSA de Lyon)

Cette thèse a été préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL)

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e étage 04 72 43 80 46 Insa : R. GOURDON secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE ELECTROTECHNIQUE AUTOMATIQUE http://edeca.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Bat Atrium- UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : S. REVERCHON Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	M. Fabrice CORDEY Laboratoire de Géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Géode – Bureau 225 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.44.83.74 Sylvie.reverchon-pescheux@insa-lyon.fr fabrice.cordey@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Bat Atrium – UCB Lyon 1 04 72 44 83 62 Insa : Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 69621 Villeurbanne Tél : 04.72.11.90.13 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e étage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 – Fax : 87.12 Bat. Direction 1 ^{er} et. Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 Ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 – Fax : 87.12 Bat. Direction 1 ^{er} et. mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
SeSo	ScSe* http://recherche.univ-lyon2.fr/seso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 isavonb@btbmail.com

*ScSe : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Table des matières

Introduction	9
Chapitre 1 : Contexte de la thèse.....	13
1.1 Composants nanoélectroniques métalliques.....	13
1.1.1 ReRAM.....	14
1.1.2 Les SET métalliques	20
1.1.3 Tunnel FET	24
1.1.4 Conclusion	26
1.2 La jonction MIM.....	27
1.2.2 Le transport électronique dans la jonction MIM	27
1.2.2 Fabrication et géométries	32
1.3 Anodisation par AFM	36
1.3.1 Principe.....	37
1.3.2 Utilisation dans la fabrication de composants nanoélectroniques métalliques	39
1.3.3 Etat de l'art.....	43
1.4 Objectifs de la thèse	44
1.5 Conclusion	46
1.6 Bibliographie.....	47
Chapitre 2: Méthodologie et instrumentation	55
2.1 Procédés de lithographie et de dépôt de couche minces	56
2.1.1 Lithographie optique	56
2.1.2 Dépôt et lift-off.....	60
2.2 Caractérisation électrique	63
2.3 La microscopie en champ proche.....	68
2.3.1 Principe du microscope à effet tunnel	69
2.3.2 Principe du microscope à force atomique	70
2.3.2.1 Mode Contact.....	72
2.3.2.2 Mode Non-contact	73
2.3.2.3 Mode Semi-contact ou Tapping	73
2.3.2.4 Utilisation de l'AFM	74

2.4 La microscopie électronique	78
2.4.1 La microscopie électronique en transmission.....	78
2.4.2 La microscopie électronique en transmission à balayage.....	82
2.4.3 L'analyse dispersive en énergie.....	82
2.4.4 Spectroscopie des pertes d'énergies.....	83
2.5 Conclusion	84
2.6 Bibliographie.....	85
Chapitre 3 : Maîtrise du procédé de nano-oxydation sur couches minces.....	89
3.1 Etude sur le vieillissement du métal.....	89
3.2 Etude du phénomène d'oxydation	92
3.2.1 En tension et en vitesse d'écriture	94
3.2.2 En fonction des modes de l'AFM.....	100
3.2.2 En humidité	103
3.3 Etude comparative de pointes AFM	110
3.4 Conclusion	116
3.5 Bibliographie.....	119
Chapitre 4: Elaboration et caractérisation de jonctions Ti/TiO_x/Ti	123
4.1 Echantillons.....	124
4.1.1 Design des masques	124
4.1.2 Etapes du procédé de fabrication	126
4.2 Observation et étude d'une transformation irréversible.....	129
4.2.1 Convention pour les mesures électriques.....	129
4.2.2 Mesures électriques sous atmosphère ambiante	130
4.2.2.1 Caractéristiques I(V) statiques	130
4.2.2.2 Stress électriques à potentiel fixe	137
4.2.2.3 Caractéristiques I(V) rapides	141
4.2.3 Analyse des jonctions par TEM, EDX et EELS.....	148
4.2.4 Caractérisation de MIM sous vide.....	153
4.2.5 Discussion sur le phénomène d'électromigration.....	158
4.3 Etude du transport électrique au sein d'une jonction MIM sous vide.....	161

4.3.1 Protocole	161
4.3.2 Résultats expérimentaux.....	162
4.6.3 Modélisation du transport électrique	163
4.4 Optimisation de la jonction MIM	171
4.4.1 Optimisation de la MIM par dépôt d'une couche de passivation.....	171
4.4.2 Optimisation de la MIM par recuit thermique	173
4.5 Conclusion	178
4.6 Bibliographie.....	179
Conclusion générale	185
Contributions scientifiques	191
Annexe 1 : Calcul et évaluation des barres d'erreurs sur les mesures AFM	193

Introduction

Depuis des années, l'industrie de la microélectronique suit la fameuse loi de Moore¹, qui anticipe une multiplication par deux tous les 18 mois du nombre de transistors dans les microprocesseurs. Cette conjecture montrant une croissance exponentielle, nous arrivons aux limites de la validité de cette loi et c'est pourquoi deux tendances se sont démarquées depuis quelques années. D'un côté nous avons le « More Moore » qui continue la miniaturisation des composants électroniques afin de coller le plus fidèlement possible au postulat de départ de la loi de Moore et de l'autre, nous avons le « More Than Moore », un courant qui repose sur la création de composants micro et nano originaux et novateurs dans le domaine de la microélectronique, faisant parfois appel à des techniques telles que l'empilement 3D ou l'intégration d'éléments hétérogènes. Ces nouveaux composants ont pour but d'améliorer les filières CMOS. C'est dans la continuité de ce deuxième courant que ces dernières années de nombreux systèmes et composants ont vu le jour, notamment les microsystèmes électromécaniques (MEMS), les memristors, les transistors à un électron (SET), etc.

Dans la course à la réduction des dimensions, c'est en effet par notre meilleure connaissance des couches minces, des matériaux et des phénomènes physiques que de nombreuses innovations dans la manière d'appréhender l'électronique ont vu le jour. Et c'est dans l'optique de travailler sur ces nouveaux composants que mon projet s'inscrit, plus particulièrement concernant les composants nanoélectroniques métalliques. Ces derniers présentent plusieurs avantages vis-à-vis de la filière de fabrication CMOS. L'un des enjeux majeurs de ces nouvelles technologies au-delà du CMOS est en effet leur intégration à cette dernière, car il est impensable aujourd'hui de changer complètement les filières de fabrication de composants microélectroniques. Or, la plupart de ces composants présentent la possibilité d'être réalisés sur le back-end-of-line (BEOL), c'est à dire sur le dessus des puces et en fin de process, évitant ainsi la transformation du procédé de fabrication CMOS. De plus, ils présentent l'intérêt de pouvoir être réalisés à basse température, ainsi qu'être intégrés à des structures 3D. Ils apportent aussi de nombreuses fonctionnalités et caractéristiques aux circuits électroniques déjà existants (très basse consommation, mémoires non volatiles, capteurs ultra-sensibles, etc).

¹ Moore G.E., Cramming more components onto integrated circuits, Electronics, V 38, n 8 (1965)

Parmi les procédés de fabrication à basse température, et nous en avons retenu un en particulier dans ce projet de thèse, il s'agit de la nano-oxydation par microscopie à force atomique. Cette technique est basée sur un outil très puissant qui est la microscopie en champ proche. En effet cet outil présente une grande diversité d'utilisations, dont la possibilité de lithographier des couches minces métalliques ou semi-conductrices sous atmosphère humide, c'est ce qu'on appelle la nano-oxydation. Ce procédé, très flexible, permet de réaliser toute une variété de composants en petite série en créant des jonctions d'oxyde métallique fines voire extrêmement fines: il s'inscrit donc parfaitement dans ce travail de réalisation de composants nanoélectroniques métalliques à condition naturellement qu'ils soient constitués de jonctions métal-isolant-métal (MIM).

Le premier chapitre est consacré au contexte général de l'étude et il présente les objectifs de la thèse. Tout d'abord, nous présenterons des composants nanoélectroniques basés sur la jonction MIM, tels que les mémoires résistives non volatiles (ou ReRAM), les transistors à un électron métalliques (SET) et les transistors à effet tunnel métalliques. Puis, dans le cadre des propriétés de transport électrique, nous aborderons les différents mécanismes à l'origine de l'apparition de courant de conduction dans une MIM. Nous présenterons ensuite les différentes méthodes de fabrication des jonctions MIM. Dans ce contexte, nous justifierons notre choix de la nano-oxydation puis nous exposerons le principe physique sous-tendant cette technologie. Des exemples de réalisation technologique issus de la littérature mettant en œuvre cette technologie seront mentionnés et une liste des possibilités offertes par ce procédé de fabrication sera donnée. Et enfin nous terminerons ce chapitre en exposant les objectifs que cette thèse a pour but d'atteindre.

Dans le second chapitre nous décrirons les différentes techniques et les différents instruments utilisés dans ce projet de thèse. Nous commencerons par décrire la réalisation des échantillons à l'aide de procédés lithographique classique et par nano-oxydation localisée par AFM. Nous exposerons également les différents outils de caractérisation utilisés, qu'il s'agisse de la caractérisation électrique mise en œuvre au laboratoire ou de la caractérisation par microscopie électronique à transmission et techniques affiliées sous-traitées à l'extérieur du laboratoire.

Dans la troisième partie de ce manuscrit nous présenterons l'étude que nous avons menée afin de contrôler le procédé de nano-oxydation sur couche mince de titane. Nous justifierons le choix du matériau puis nous exposerons les principaux résultats issus d'une étude paramétrique du phénomène d'oxydation en fonction de la tension de polarisation, de la vitesse de balayage, du mode de l'AFM, du taux d'humidité. Les résultats obtenus avec différents types de pointes seront comparés.

Enfin dans le chapitre 4 nous présenterons les résultats qui concernent l'élaboration et la caractérisation de jonctions MIMs réalisées par nano-oxydation localisée par AFM au sein de motifs TLM. Nous commencerons par décrire le procédé de fabrication et le type d'échantillons obtenus. Nous présenterons ensuite de nombreuses caractérisations électriques sous atmosphère ambiante et sous vide, incluant des caractéristiques en température. Ces résultats électriques seront complétés par des résultats morphologiques et structuraux issus d'analyses TEM, EDX et EELS menés sur des jonctions électriquement stressées ou non. La synthèse de l'ensemble de ces résultats nous amènera à proposer différents mécanismes de conduction en fonction des conditions de stress électrique: émission Schottky sous vide et conduction ionique sous air. Pour terminer la fin de chapitre sera consacrée à la présentation de deux techniques ayant pour finalité d'améliorer la stabilité des jonctions MIMs.

Chapitre 1 : Contexte de la thèse

Dans l'introduction nous avons évoqué les nombreuses possibilités offertes par les composants nanoélectroniques métalliques. Ce chapitre leur est donc consacré. Dans un premier temps nous allons décrire le mode de fonctionnement de plusieurs composants nanoélectroniques métalliques qui ont pour base commune le même bloc élémentaire, la jonction métal-isolant-métal (MIM): il s'agira des mémoires résistives ReRAM (ou RRAM pour Resistive Random Access Memories ou Memristors), des transistors à un électron (SET pour Single Electron Transistors) et des transistors à effet tunnel métalliques (Tunnel FET pour Tunnel Field Effect Transistor). La deuxième partie de ce chapitre portera sur les propriétés de transport électronique de la jonction MIM et ses différents procédés de fabrication. Nous aborderons ensuite la méthode choisie dans ce travail de thèse pour la réalisation de telles jonctions qui est l'oxydation par anodisation localisée (LAO pour Local Anodic Oxidation) par microscopie à force atomique (AFM). Enfin nous évoquerons les objectifs de ce travail de thèse vis-à-vis de l'étude des jonctions MIMs puis nous dresserons un bilan de ce premier chapitre.

1.1 Composants nanoélectroniques métalliques

Parmi les trois composants nanoélectroniques métalliques innovants qui utilisent le bloc MIM pour fonctionner et qui sont très prometteurs dans certains domaines, le premier est la ReRAM. Elle se caractérise par le fait d'être une résistance non linéaire avec mémoire et a pour finalité d'être utilisée comme mémoire non-volatile dans les ordinateurs avec des performances en termes de vitesse de commutation, de consommation d'énergie, d'endurance et de densité d'intégration (scalability) bien supérieures aux performances de la DRAM (Dynamique Random-access Memory) et de la mémoire flash. Nous présenterons aussi le transistor à un électron (SET) qui offre des performances exceptionnelles vis-à-vis de la consommation des transistors avec un courant de drain extrêmement faible, son utilisation serait surtout restreinte aux mémoires, à certains capteurs et aux blocs de calculs. Dans la même catégorie, et toujours dans l'optique de trouver un concurrent au transistor MOS en terme de consommation, le transistor FET à effet tunnel (TFET) utilise une des principales limitations du MOS pour fonctionner, le courant tunnel, afin d'obtenir des tensions de drain plus faible pour des courants de drain similaire au MOS. Nous nous limiterons ici à l'étude de TFET métalliques basés sur une structure MIM.

1.1.1 ReRAM

La ReRAM est un composant mémoire non volatile qui possède la particularité de garder en mémoire son état même s'il n'est plus alimenté. Comme son nom l'indique, le Re de ReRAM fait référence à la résistance du composant, en effet la ReRAM fait appel au comportement memristor pour fonctionner. Sa résistance varie d'un état haut à un état bas sous l'application d'une certaine tension de contrôle permettant ainsi de stocker une information par le biais d'une valeur haute ou basse de la résistance. Le memristor a été introduit théoriquement en 1971 par Leon O. Chua [1]. Il correspond au quatrième élément passif manquant au sein des circuits électroniques pour relier en elles les quatre grandeurs fondamentales qui sont : le courant i , la tension v , la charge q et le flux magnétique ϕ . Les composants passifs « classiques » reliant ces grandeurs sont la résistance, la bobine et la capacité. Le memristor est un dipôle et relie le flux magnétique à la charge électrique. D'après la relation reliant charge et courant et d'après la loi de Faraday sur l'induction, on a les relations (1) et (2) :

$$q(t) = \int_{-\infty}^t i(t) dt \quad (1)$$

$$\phi(t) = \int_{-\infty}^t v(t) dt \quad (2)$$

Le memristor peut être contrôlé par la charge ou par le flux magnétique, on peut alors exprimer les deux relations (1) et (2) précédentes de la façon suivante:

$$q = \hat{q}(\phi) \quad (3)$$

$$\phi = \hat{\phi}(q) \quad (4)$$

Où (3) et (4) sont des fonctions continues et différentiables sur un intervalle fini [2]. Le but est maintenant de relier, grâce à ces fonctions, la tension v et le courant i , pour cela on dérive le flux par rapport au temps comme ci-dessous dans l'équation (5) :

$$v = \frac{d\phi}{dt} = \frac{d\hat{\phi}(q)}{dq} \frac{dq}{dt} = R(q)i \quad (5)$$

Le développement de l'expression de la tension nous permet de retrouver une forme bien connue dans les dipôles passifs, la loi d'Ohm, élaborée en 1827 par George S. Ohm. On peut donc déduire de l'équation (5) que l'expression de la résistance dans un memristor est la suivante :

$$R(q) = \frac{d\hat{\phi}(q)}{dq} \quad (6)$$

Cette résistance, qui s'exprime en Ohms, est fonction de la charge et donc de l'historique du courant ayant traversé le memristor, il s'agit donc d'une résistance avec mémoire. Notons qu'il est aussi possible de retrouver l'expression de la conductance du memristor en partant cette fois-ci de l'expression du courant et en utilisant l'équation (3).

Les premiers effets mémoires de nature résistive ont été observés dans les années 60 par exemple par Hickmott [3-4], puis Daernaley [5] mais ils sont restés dans l'oubli jusqu'à la dernière décennie où des résultats très prometteurs ont suscité un regain d'intérêt [6], suivi d'une progression très importante des travaux réalisés dans ce domaine, essentiellement concernant NiO [7], TiO₂ [8] et HfO₂ [9] qui présente les meilleures performances.

Concernant les mécanismes à l'origine du fonctionnement des mémoires résistives, une grande variété d'effets physiques et de types de matériaux peut conduire à des effets mémoires. Une classification des effets de commutation résistive utilisés dans les ReRAM est listée dans le Tableau 1.1 [10-12].

Mémoires nanomécaniques
Mémoires magnétorésistives
Interrupteurs moléculaires
Mémoires électrochimiques à métallisation (ECM)
Mémoires à changement de valence (VCM)
Mémoires thermochimiques (TCM)
Mémoires à changement de phase
Effet électrostatique
Tunnel ferroélectrique

Tableau 1.1 : Classification des différents mécanismes de commutation résistives dans les ReRAM

Dans cette liste nous avons surligné trois types de mécanismes impliquant des effets chimiques, c'est-à-dire des effets liés à des procédés rédox dans la MIM commandés par la température, la tension électrique ou les deux. Il s'agit des mémoires électrochimiques à métallisation (ECM pour « electrochemical metallization mechanism »), des mémoires à changement de valence (VCM pour « valence change mechanism ») et des mémoires thermochimiques (TCM pour « thermochemical mechanism »). Une cellule de base est constituée d'un isolant électrique, généralement un oxyde métallique placé entre deux électrodes de métal (identiques ou différentes) et c'est sous l'application

d'une certaine tension de contrôle que l'on va, par exemple, former (ou casser) un filament de conduction. La Figure 1.1 illustre bien l'empilement caractéristique d'une structure MIM en présence d'un filament de conduction. Notons aussi le développement d'interrupteurs atomiques, dont l'épaisseur d'oxyde (et donc le chemin de conduction) ne dépasse pas quelques nm et qui présente l'avantage d'une vitesse de commutation très élevée (de l'ordre de 10ns) [13].

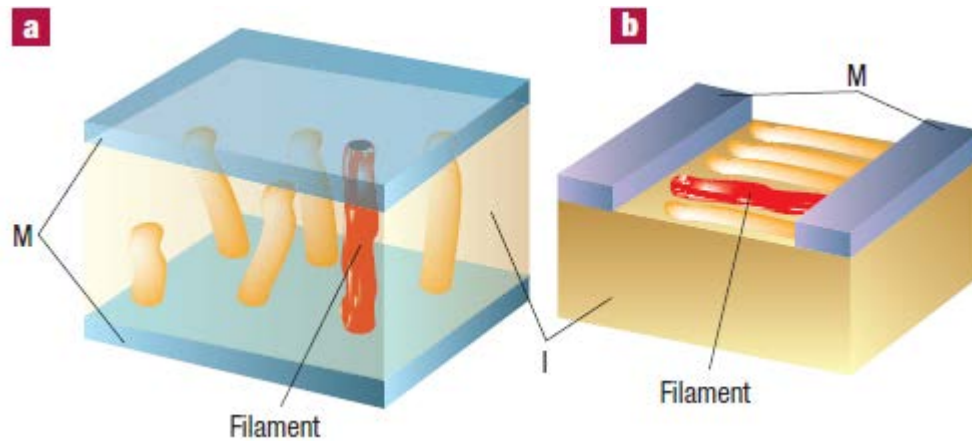


Figure 1.1 : Schéma d'une ReRAM verticale (a) et horizontale (b) par conduction par filament, où M est le métal et I l'isolant [14]

Pour ces composants MIMs dont le fonctionnement est basé sur des effets chimiques (procédés rédox), il existe trois sous-catégories bien distinctes :

- Tout d'abord, les mémoires ECM dont le fonctionnement requiert une électrode constituée d'un matériau électro-actif (typiquement Cu ou Ag) qui va servir de source de cations, l'autre électrode étant constituée d'un matériau inerte (Pt, Au, W, Ru...). Sous l'action de la tension électrique, les ions Ag^+ ou Cu^+ vont migrer dans la couche isolante (un solide à conduction ionique tel que Ag_2S ou Cu_2S ou un matériau isolant ou semi-conducteur tel que Ta_2O_5 , SiO_2 , HfO_2 , ZnO ...) et former un filament métallique conducteur (état « ON »). L'inversion de la polarité de la tension appliquée conduit à la dissolution de ces filaments, ce qui place la cellule dans l'état « OFF » [15].
- Dans les mémoires VCM, qui comportent un oxyde isolant et des électrodes de métaux inertes, ce n'est pas le métal de l'électrode qui crée des filaments métalliques conducteurs mais l'isolant qui subit localement des modifications chimiques conduisant à la formation de filaments conducteurs, non métalliques, liés à la migration d'espèces anioniques (O^{2-}), et

éventuellement des cations métalliques du réseau, sous l'effet du champ électrique. Une modification chimique locale de la structure de l'isolant peut également se produire. Ces filaments, de diamètre variable de quelques nm à quelques dizaines de nm sont susceptibles d'échauffements locaux produits par effet Joule et peuvent se rompre lorsque la température de fusion est atteinte. A partir des années 2000 le champ d'investigation s'est considérablement élargi et étendu à une très grande variété d'éléments du tableau périodique, dont des oxydes métalliques comportant des métaux de transition (TiO_x , ZrO_x , HfO_x , VO_x , NbO_x , TaO_x , CrO_x , NiO_x , WO_x , MnO_x , FeO_x , CoO_x , NiO_x , CuO_x , ZnO_x) mais également AlO_x , GaO_x , SiO_x , GeO_x , SnO_x , SbO_x , BiO_x , des oxydes métalliques de terres rares (Ce, Pr, Nd, Sm...) et des pérovskites (SrZrO_3 , SrTiO_3 , $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$, $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$...). Par rapport aux mémoires ECM, les processus d'électroformage et de commutation sont ici plus complexes. L'analyse des courbes $I(V)$ dans les états « ON » et « OFF » montre en effet une grande diversité des modes de conduction. La nature du diélectrique (largeur de bande interdite, niveau des pièges), la hauteur de la barrière d'énergie à l'interface métal/isolant et la méthode de préparation de l'oxyde sont autant de facteurs qui déterminent en effet de façon décisive les propriétés de conduction et de commutation [16].

- Enfin les mémoires TCM sont caractérisées par un mécanisme thermochimique qui conduit à un changement de stœchiométrie due à une augmentation de température induite par le courant. De tels effets sont fréquemment observés dans les oxydes de métaux de transition et en particulier NiO ainsi que dans d'autres oxydes métalliques [11].

Enfin, même si la conduction par création de filament est le modèle actuellement le plus invoqué pour rendre compte de ces effets mémoires, il n'est pas le seul mécanisme possible. D'autres mécanismes de modulation de résistance ont été présentés dans la littérature, parmi lesquels la modification de la résistivité du matériau massif due à des défauts ou des porteurs piégés [17], la modification de la résistance de l'interface métal-isolant par des défauts ou des porteurs piégés [18-20]. Certains mécanismes sont naturellement susceptibles de co-exister ou d'être dominants selon le système de matériaux considéré.

Concernant le mode de fonctionnement des ReRAMS, la transition « set » correspond à un passage d'un état de forte résistance (HRS, high resistance state) à un état de faible résistance (LRS, low resistance state), tandis que la transition « reset » correspond à la transformation inverse. On distingue les systèmes unipolaires (TCM) et les systèmes bipolaires (ECM, VCM) [21-22]. Pour les systèmes

unipolaires (encore appelés non polaires), les transitions « set » et « reset » se produisent pour des polarités de même signe tandis qu'elles sont de signe opposé pour des systèmes bipolaires (Figure 1.2). Ainsi dans un système unipolaire, la cellule initialement dans l'état très résistif, passe dans l'état faiblement résistif par l'application d'une tension élevée V_1 . Le courant est alors en général limité par l'appareillage (courant de compliance, indiqués par des traits rouges en pointillé sur la Figure 1.2 b). Ceci correspond à la transition « set » qui peut aussi être obtenue avec des tensions (et courants) négatifs. Dans l'état « ON », le comportement est ohmique. Cependant dès que le courant atteint la valeur I_2 , la résistance augmente brutalement et on repasse dans l'état « OFF ». C'est la commutation « reset ».

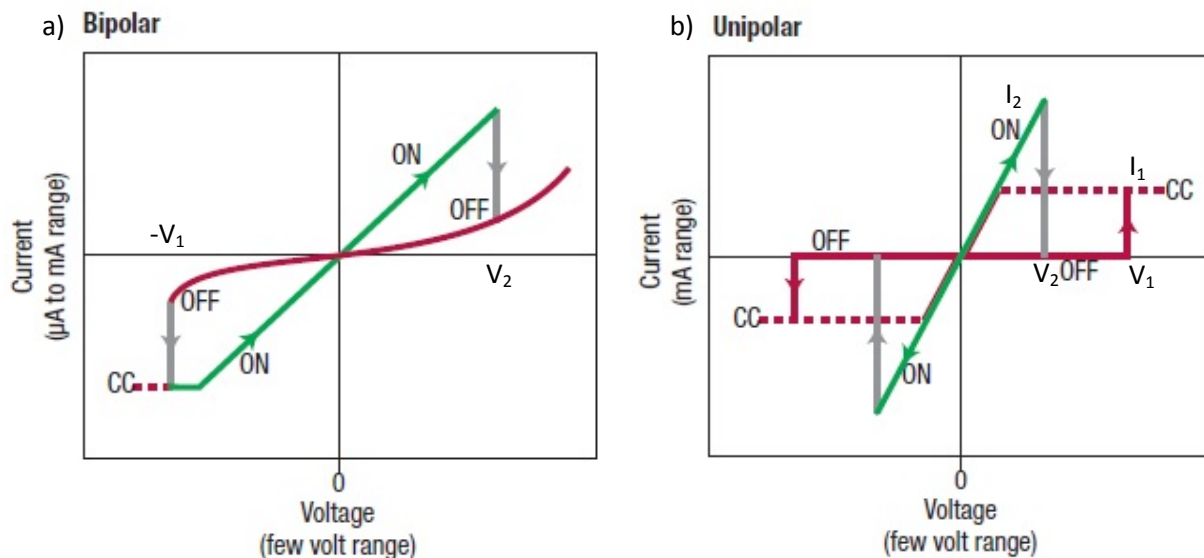


Figure 1.2 : Représentation de la caractéristique I(V) d'une mémoire bipolaire a) et unipolaire b) [11]

Dans un système bipolaire, si la transition « reset » de l'état « ON » vers l'état « OFF » se produit à la tension V_2 ($V_2 > 0$) comme représenté Figure 1.2 (a), le retour à l'état « ON » se produit à un potentiel $-V_1$ ($-V_1 < 0$) où en général $|V_1| \neq |V_2|$. On notera que dans tous les cas le phénomène d'hystérésis est présent. Comme on peut le voir sur la Figure 1.2 a) l'antisymétrie par rapport au centre montre bien la dépendance de la MIM à la polarisation dans le cas bipolaire en opposition avec le comportement unipolaire de la Figure 1.2 b). Notons que le comportement bipolaire a donné lieu au développement de modèles compacts [23].

Un point particulièrement intéressant concerne le mécanisme d'électroformage («electroforming») des mémoires VCM, plus complexe que dans les mémoires ECM car mettant en jeu des ions O_2^- et des cations métalliques du réseau cristallin. L'oxyde vierge se trouvant dans un état de

forte impédance, l'électroformage est la première transformation que le composant doit généralement subir avant de pouvoir commuter entre les états ON et OFF. Il correspond à un début de claquage du diélectrique (soft breakdown). Il est généralement réalisé sous l'effet d'un champ électrique intense (10^7 V/cm). Les réactions électrochimiques induites correspondent à une migration des ions O_2^- de l'oxyde vers l'anode (avec possibilité d'oxydation de O_2^- en oxygène gazeux) et réduction des cations du réseau. En conséquence, des filaments se forment, plus conducteurs que le matériau initial, constitués de lacunes positives d'oxygène Vo^{2+} et/ou d'atomes métalliques issus de la réduction des cations métalliques (Fig. 1.3).

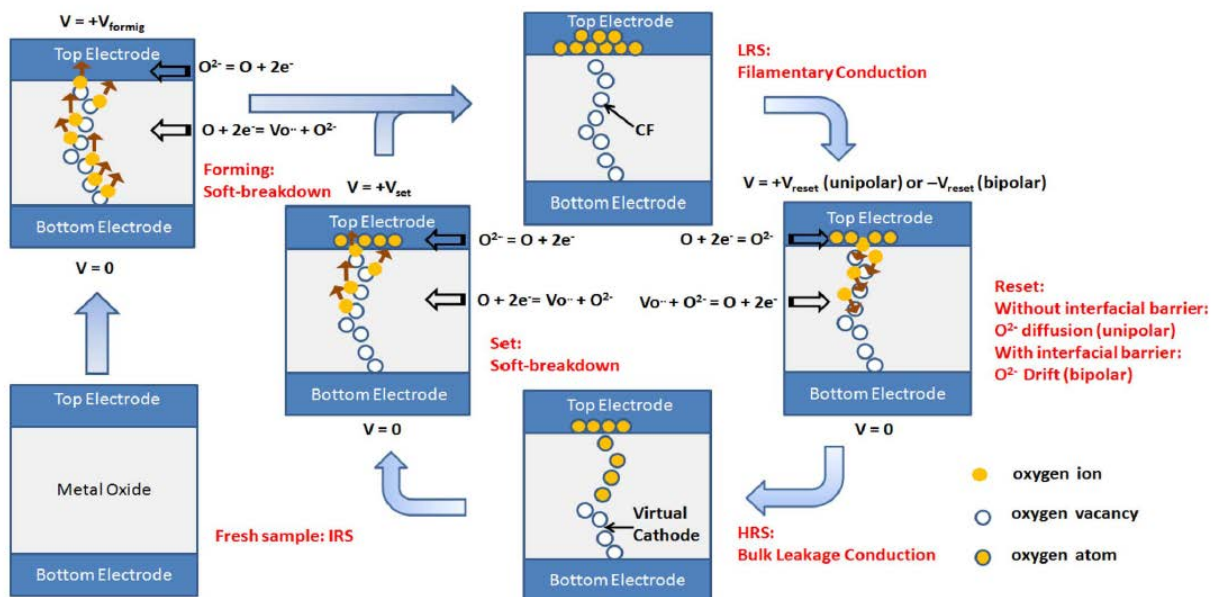


Figure 1.3 : Schéma illustrant le mécanisme de commutation d'après [16]

Cette interprétation a fait l'objet de vérifications expérimentales dans le cas de NiO et de TiO_2 [24-26], même si certains auteurs privilégient la théorie d'une transformation homogène de l'interface [27-28]. Le choix des électrodes est également important pour l'observation de la commutation résistive, le métal de l'électrode ne devant, par exemple, pas réagir avec l'oxygène. La hauteur de la barrière d'énergie de la jonction métal/oxyde doit également être optimisée¹. Ainsi pour le TiO_2 , des électrodes de titane et d'aluminium caractérisées par une faible valeur du travail de sortie des électrons (4,3 et

¹ Une barrière trop élevée (jonction Schottky) limite le courant et empêche l'électroformage tandis qu'une barrière trop faible rend le contact ohmique et ne permet pas d'établir un champ électrique suffisant pour réaliser les transformations électrochimiques.

4,1 eV respectivement) sont inadaptées pour l'électroformage et la commutation résistive contrairement au platine (5.12 eV) [29].

Nous pouvons donc conclure de ces observations que les ReRAM utilisant des structures MIMs doivent posséder des propriétés spécifiques. Parmi celles-ci, il faut que l'oxyde présent dans la jonction présente des mécanismes d'électro-migration permettant la création de filaments conducteurs métalliques ou non. Ensuite les phénomènes mis en jeu dans l'oxyde doivent être réversible afin de commuter d'un état résistif à un autre.

Notons enfin la grande simplicité de fabrication de ces mémoires avec une insertion de type crossbar d'un seul matériau entre deux lignes conductrices qui constituent un atout important sur le plan de la miniaturisation et du coût de fabrication.

1.1.2 Les SET métalliques

Nous allons maintenant aborder le cas du transistor à un électron. Comme précédemment nous décrirons tout d'abord la structure du dispositif afin de repérer le ou les blocs MIM présents. Nous présenterons ensuite brièvement la théorie de fonctionnement du SET puis ses caractéristiques électriques. Le principe du SET est, comme son nom l'indique, de réaliser un transistor à un électron, dont le courant de drain est formé par le passage d'un électron à la fois. Pour arriver à un tel résultat, un SET utilise comme principe de base un îlot (métallique ou semi-conducteur) central entouré de deux jonctions tunnel, comme montré sur la Figure 1.4 [30]. Il comporte également une grille latérale métallique qui permet de contrôler le fonctionnement du transistor. Dans la structure que nous considérons, les électrodes ainsi que l'îlot sont métalliques: la source et le drain étant séparés par deux jonctions tunnels d'oxyde métallique. On notera que la physique du blocage de Coulomb est plus simple dans le cas où l'îlot est constitué d'un métal que dans le cas où il est constitué d'un semi-conducteur du fait de la continuité des niveaux d'énergie dans l'îlot, le SET n'est alors pas un dispositif quantique, le seul effet quantique en jeu étant le passage par effet tunnel des électrons à travers les jonctions tunnel: son principe de fonctionnement est alors lié à des interactions électrostatiques.

On retrouve bien dans cette configuration deux structures MIM en lieu et place des deux jonctions tunnel. Contrairement aux ReRAM, nous sommes ici dans une configuration latérale et le type de conduction mis en jeu va être de type tunnel.

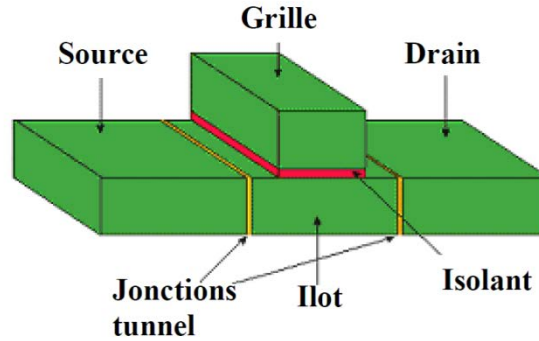


Figure 1.4 : Schéma de la structure SET basique [30]

La théorie des SET a été présentée par Likharev en 1986 [31], la première réalisation expérimentale étant attribuée à Fulton et Dolan en 1987 [32]. Cette théorie repose sur l'élément crucial de la structure qu'est l'îlot conducteur. Pour obtenir un contrôle du courant électron par électron, il faut donc que lors du passage par l'îlot, celui-ci verrouille tout nouveau passage d'électron par les jonctions tunnel. Dans son état initial l'îlot n'est pas chargé, mais lors de l'apparition d'un événement tunnel via une des jonctions il va se charger d'une valeur e (où e est la charge élémentaire en C), en supposant que l'électron qui passe par jonction tunnel est bien localisé dans l'îlot métallique. En effet cette dernière hypothèse est nécessaire si l'on veut respecter le principe d'incertitude d'Heisenberg, à savoir la relation d'incertitude portant sur l'énergie d'une particule et la variable temps (7) :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (7)$$

Où \hbar est la constante de Planck réduite en J.s. Cette inégalité nous permet de déduire la valeur que la résistance R des jonctions tunnels doit posséder au minimum pour assurer une localisation de l'électron, passé par événement tunnel, dans l'îlot (8).

$$R \geq \frac{h}{e^2} \approx 26k\Omega \quad (8)$$

Où h est la constante de Planck en J.s, e la charge élémentaire en C et R la résistance en Ω . Cette inégalité permet aussi de négliger le « cotunneling », passage simultané de plusieurs électrons par une même jonction.

L'îlot va donc se charger et générer un champ électrique ϵ qui va repousser tout autre apport d'électron dans l'îlot. Pour comprendre comment cela est possible nous allons réfléchir en termes

d'énergie : le quantum d'énergie d'addition d'un électron E_k (en J) doit être très inférieur à l'énergie de charge E_c (en J) de l'îlot pour qu'il ne puisse pas y avoir d'autres passage d'électron (9).

$$E_k \ll E_c = \frac{e^2}{2C} \quad (9)$$

Où C représente la capacité totale de l'îlot en Farads. On en déduit alors que si la capacité de l'îlot est suffisamment petite, on peut empêcher le passage d'un électron supplémentaire si on ne lui fournit pas suffisamment d'énergie : c'est ce qu'on appelle le blocage de Coulomb. Le contrôle du passage des électrons étant lié à cette valeur d'énergie de charge, si l'on veut réaliser un SET fonctionnel à température ambiante il faut que l'énergie de charge soit suffisamment grande pour que l'énergie thermique des électrons $k_B T$ ne puisse pas contrebalancer le blocage de Coulomb, ce qui rendrait le transistor passant en permanence. Il faut donc que la capacité totale d'îlot soit la plus faible possible, soit pour un fonctionnement à température ambiante, de l'ordre de 1 aF, ce qui impose une surface de jonction de l'ordre de 100 nm², soit un contrôle des dimensions quasi-nanométrique. La fabrication de tels dispositifs de façon fiable et reproductible constitue donc le principal défi posé par ce type de composants.

Dans un cas idéal, la conduction dans le SET se fait de la manière décrite sur la Figure 1.5.

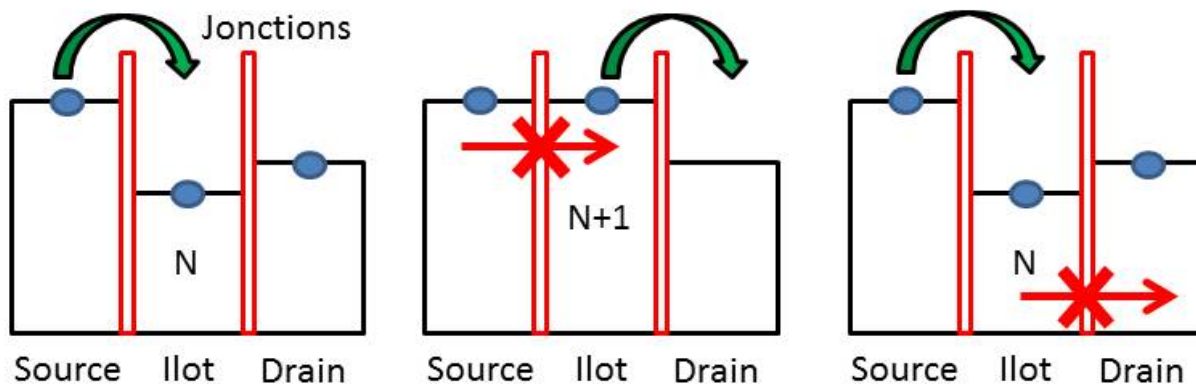


Figure 1.5 : Schéma de fonctionnement du SET idéal

Un électron venant de la source peut passer jusqu'à l'îlot si l'énergie de ce dernier n'est pas trop élevée, sachant qu'elle peut être contrôlée par la tension de grille. Cette dernière va ainsi permettre de contrôler, en réglant la valeur énergétique de l'îlot, le flux passant ou bloqué du transistor. Lorsque le

premier électron est passé, l'îlot étant chargé, il empêche tout nouvel effet tunnel provenant de la source par blocage de Coulomb. Cependant l'électron va pouvoir passer jusqu'au drain à condition que le transistor ait été polarisé de façon suffisante sur sa tension de drain. C'est de cette façon que, de proche en proche, le transfert électron par électron a lieu. Nous allons maintenant aborder les caractéristiques électriques du transistor SET. Il existe 3 types de caractéristiques électriques pouvant mettre en évidence un comportement de type SET dans un transistor, elles sont regroupées dans la Figure 1.6 :

- La caractéristique $I_D(V_D)$: Correspondant à la Figure 1.6 a), elle montre le blocage de Coulomb à faible tension de polarisation et la mise en conduction à une tension plus élevée. Il est à noter que l'on peut observer le phénomène dit d'escalier de Coulomb lorsque les tensions de polarisation sont très élevées car il faut alors considérer plusieurs états de charges possibles.
- La caractéristique $I_D(V_G)$: Correspondant à la Figure 1.6 b), elle représente ce qu'on appelle les oscillations de Coulomb, elle peut être obtenue pour de faibles tensions de polarisation où seulement deux états de charges sont possibles, et donc, lorsque V_G aura dépassé la tension de seuil correspondante à une paire d'états ne et $(n+1)e$ il y aura conduction. A l'inverse le blocage de Coulomb réapparaîtra, entraînant ces oscillations de courant.
- La caractéristique $V_G(V_D)$: Correspondant à la Figure 1.6 c), elle représente la synthèse des deux graphiques précédents, on l'appelle « diamond diagram » à cause de la forme de ses losanges. Elle permet d'avoir accès à l'état d'occupation de l'îlot. Cette caractéristique est d'autant plus intéressante qu'elle renseigne sur les différentes capacités du dispositif.

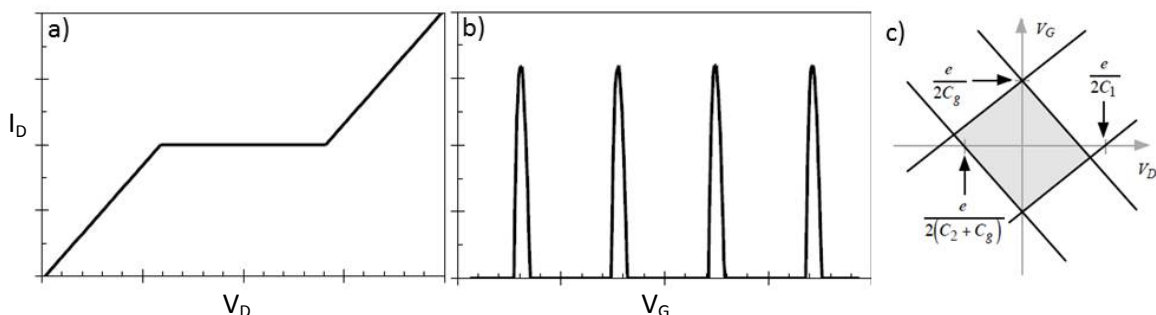


Figure 1.6 : Représentation des trois sortes de caractéristiques électriques typiques du fonctionnement d'un transistor à un électron [33]. Dans le graphique c), les capacités C_1 et C_2 représentent les capacités des jonctions tunnels et C_g la capacité de grille du transistor.

Malgré toutes ces explications sur la théorie orthodoxe du SET, nous n'avons pas encore abordé toutes les subtilités liées à ce dispositif, en effet, plusieurs modes de conduction comme le courant thermoionique et le courant Fowler Nordheim n'ont pas encore été mentionnés. Étant des propriétés intrinsèques à la structure MIM nous en reparlerons plus tard. Mais nous pouvons néanmoins statuer sur les propriétés que doit posséder une jonction tunnel dans le cas des SET, et donc des caractéristiques des MIMs voulues dans un tel composant. Nous avons vu que la théorie orthodoxe faisait appel à deux conditions très précises pour permettre un fonctionnement un électron par les inégalités (8) et (9). En effet la résistance de l'isolant doit être assez haute pour vérifier le principe d'incertitude et la capacité totale assez faible pour avoir une énergie de charge la plus importante possible. Ce qui implique donc la réalisation de structures MIMs très contrôlées en ce qui concerne leurs dimensions, une MIM trop large risque de ne pas voir passer assez de courant mais au contraire une MIM trop fine risque de présenter une résistance trop faible pour permettre un fonctionnement de SET.

Le SET présente un intérêt pour la microélectronique et des travaux récents continuent d'étudier son fonctionnement pour une intégration dans une structure CMOS [34] ou d'optimiser les propriétés de l'îlot conducteur en modifiant le matériau utilisé [35]. Le comportement SET est aussi utilisé dans la détection de photons. En effet, des travaux sur des structures d'oxyde composées de nanocristaux de silicium ont montré que le comportement SET était à l'origine de la détection des photons [36].

1.1.3 Tunnel FET

Nous allons maintenant aborder le thème des transistors à effet tunnel métalliques. Dans un premier temps, il est à noter que la plupart des TFET existants utilisent surtout une configuration p-i-n pour leur canal. Or dans notre cas nous nous intéressons aux structures possédant un empilement de type MIM et c'est pourquoi nous nous intéresserons aux TFET métalliques.

Dans le cas des TFET nous allons donc retrouver une MIM homogène, c'est à dire où l'isolant est un oxyde de métal dérivé de celui qui forme les électrodes. Dans ce cas précis les électrodes métalliques vont former les zones de source et drain et l'organisation de la MIM va se faire de façon horizontale comme les jonctions du transistor SET. De plus, on viendra généralement trouver une grille supérieure ou enterrée positionnée en dessous de la partie isolante de la MIM. Un des premiers papiers sur ce type de TFET a été publié en 1995 par E. Snow [37] et l'on peut trouver en Figure 1.6 une représentation schématique de ce transistor.

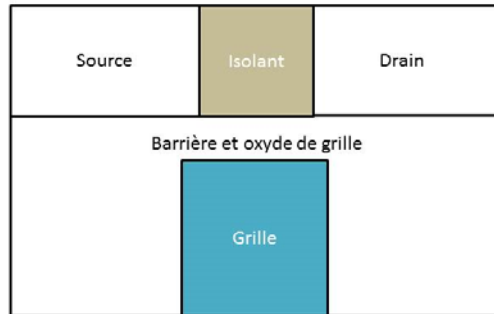


Figure 1.7 : Schéma du transistor TFET

Comme nous l'avons dit précédemment le grand intérêt de ce transistor en comparaison du MOS est de fournir des tensions drain-source les plus faibles possibles pour des mêmes valeurs de courants. Evidemment, dans ce cas de figure le type de conduction va être complètement différent, il a été montré sur plusieurs caractéristiques $I_D(V_g)$ sur ce type de transistor que les courants mis en jeu sont de type Fowler-Nordheim [38], comme le montre la Figure 1.8.

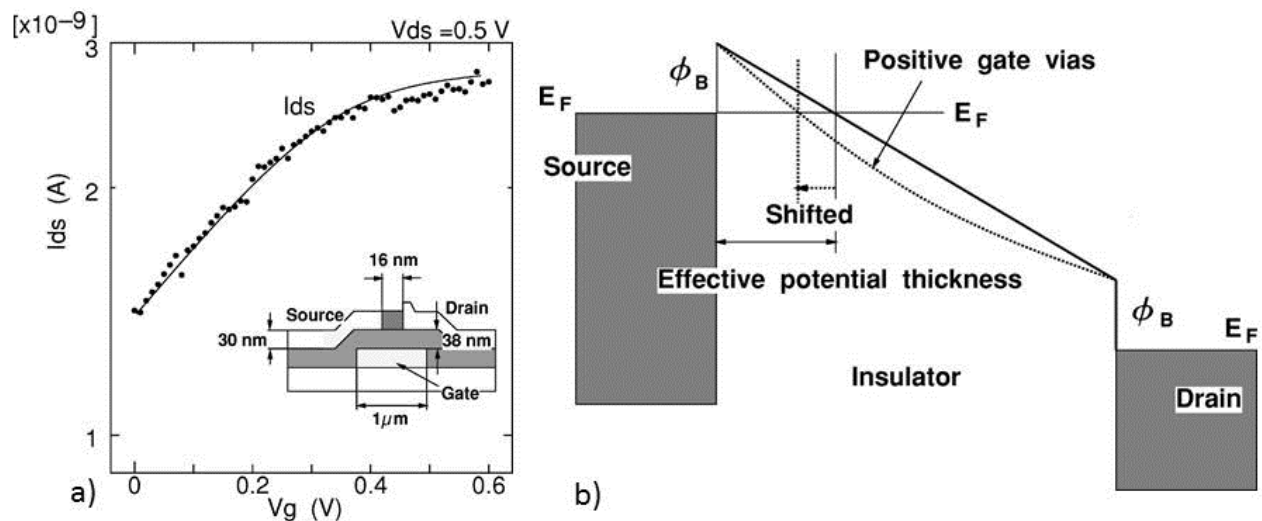


Figure 1.8 : a) Caractéristique $I_D(V_g)$ d'un prototype de transistor TFET, b) Diagramme des bandes d'énergie de la structure TFET sous l'application d'une tension de grille [38]

En effet, la théorie autour du fonctionnement de ce transistor implique que lorsque l'on applique une tension de grille au-dessus d'une jonction MIM, l'énergie du diagramme de bande de la MIM va se courber sous l'effet du champ électrique, décalant ainsi la largeur du potentiel effectif pour permettre l'apparition d'un courant tunnel Fowler-Nordheim comme le montre la Figure 1.8b). La Figure 1.8a) montre quant à elle la mise en conduction progressive du transistor à basse température avec

l'augmentation de la tension de grille, nous pouvons aussi observer que le courant de drain ainsi créé (en pointillé) suit l'évolution du courant Fowler-Nordheim simulé (trait continu). Ce type de conduction est intrinsèque à la structure MIM et nous en reparlerons dans la section suivante.

La réalisation de ce type de structure MIM nécessite une bonne stabilité de la jonction, une épaisseur d'isolant faible pour assurer un courant suffisant et le contrôle du courant tunnel. Nous allons voir dans la partie suivante qu'il existe de nombreuses contributions possibles au courant à travers une jonction MIM et c'est pourquoi il est crucial dans le cas des TFET d'avoir un bon contrôle sur la réalisation de la MIM pour permettre au courant tunnel notable en parallèle des autres contributions.

1.1.4 Conclusion

Nous pouvons maintenant mettre en avant les différentes propriétés du composant métal-isolant-métal dans les dispositifs nanoélectroniques. Nous avons vu que la MIM se présente sous plusieurs géométries, elle peut être verticale comme dans le cas de la ReRAM ou horizontale comme sur les différents types de transistor que nous avons vu. Elle présente aussi des types de conduction très variés dépendants de sa configuration ou des espèces mise en évidence:

- Nous avons vu la conduction par création de filament au sein même de l'isolant afin de créer un chemin pour le courant sous une tension électrique. Cette propriété peut apparaître sous plusieurs formes et va dépendre des espèces d'oxydes métalliques mis en présence.
- Nous avons vu la conduction par défauts d'oxygènes à l'interface métal isolant qui est dû à des interactions électrochimiques à l'interface, directement dépendant des matériaux utilisés.
- Nous avons vu que mettre en évidence une conduction par effet tunnel était possible dans le cas des SET en jouant sur l'agencement des jonctions afin de créer un îlot.
- Nous avons observé l'utilisation d'un mécanisme tunnel d'émission par effet de champ aux bornes d'une MIM simple, contrôlé par une tension de grille afin d'obtenir un effet transistor.
- Il existe un autre type de conduction que nous avons mentionné dans la partie sur les SET, en effet un des challenges dans la réalisation de composants mono-électroniques comme les SET ou la réalisation de composants à effet tunnel comme les TFET réside

dans l'utilisation de ces derniers à température ambiante. En effet, la plupart de ces expériences sont menées à basse température pour s'affranchir d'une autre contribution à la conduction présente dans les MIM, la conduction thermoïonique.

C'est pourquoi, à la lumière de ces diverses possibilités offertes par cette structure métal-isolant-métal, nous avons décidé dans le cadre de notre projet de réalisation de composants nanoélectroniques d'accorder une place toute particulière à l'étude de ce composant dans un premier temps, pour mieux comprendre les propriétés de ce dispositif et ses limites. Dans cette partie nous avons vu des utilisations particulières de la structure MIM et c'est pourquoi nous allons étudier plus en détail les différents types de conduction de la MIM dans les prochaines parties de ce chapitre.

1.2 La jonction MIM

1.2.2 Le transport électronique dans la jonction MIM

Nous avons souvent parlé de jonction dans le cas de la structure MIM, mais cet empilement de couches métalliques dans laquelle on intercale une couche d'isolant reste avant tout équivalent à un condensateur plan. Or dans les utilisations que nous avons vues précédemment, notre intérêt ne se porte pas sur les propriétés capacitatives de la MIM (même si sa valeur n'est pas négligeable dans le cas des SET par exemple) mais sur les propriétés de conduction de la MIM. Nous avons vu précédemment certains types de conduction bien particuliers de cette structure mais il en existe d'autres qui peuvent d'ailleurs entraîner des effets indésirables sur les performances des composants.

Dans un premier temps, attardons nous sur la forme du diagramme de bandes d'énergie dans le cas d'une structure MIM sur la Figure 1.9. Dans le cas où la MIM n'est pas polarisée, l'isolant impose aux électrons présents dans les pads de métal une barrière énergétique de valeur (10) :

$$\varphi_0 - E_F = \varphi_m - X \quad (10)$$

Avec φ_0 le niveau énergétique minimum de la bande de conduction de l'isolant, E_F le niveau de Fermi du métal, φ_m le travail de sortie du métal (dans le cas où le métal des deux électrodes est le même sinon les travaux seront différents) et X l'affinité électronique de l'isolant. Rappelons que dans le cas d'un isolant électrique idéal, le niveau Fermi de ce dernier se situe au milieu de la bande interdite (ou gap), se trouvant alors entre une bande d'énergie permise vide et une bande permise pleine. Il est à

noter que dans un cas parfait on ne peut faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction par apport d'énergie thermique. Or il existe plusieurs contributions caractéristiques de la structure métal-isolant, qui permettent à une conduction d'apparaître.

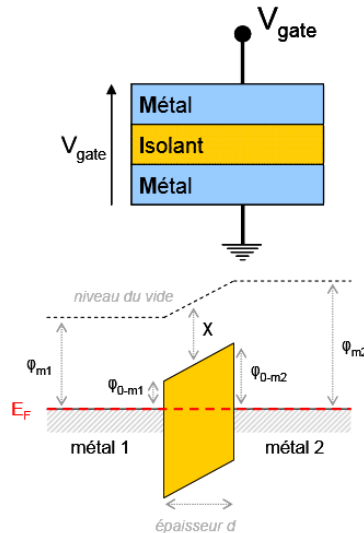


Figure 1.9 : Schéma d'une structure MIM avec diagramme de bande à l'équilibre [39]

La première de ces contributions est l'émission thermoïonique, représentant un flux d'électrons et qui se retrouvent principalement dans les métaux ou les oxydes métalliques. Cette dernière est induite par la vibration des atomes dus à l'énergie thermique. C'est un effet dépendant complètement de la température et dont le comportement va évoluer avec cette dernière [40]. Dans le vide la densité de courant J émise par le métal est régie par l'équation de Richardson (11) qui reçut un prix Nobel pour ses travaux [41]:

$$J = AT^2 \exp \left[\frac{-W}{kT} \right] \quad (11)$$

Avec T la température en Kelvin, k la constante de Boltzmann en Joules par Kelvin et W le travail de sortie du métal en Joules, c'est à dire l'énergie minimum nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'à un point situé à l'infini en-dehors du métal. L'expression du coefficient A a toujours posé problème vis-à-vis de la masse effective à utiliser dans sa formule [42]. Mais un consensus a finalement été trouvé où la valeur de A serait décrite par l'équation (12):

$$A = \frac{4\pi m k^2 q}{h^3} \quad (12)$$

Où h est la constante de Planck, q la charge électronique en Coulomb et m la masse effective de l'électron dans le matériau utilisé. Or, sous un champ électrique, il est possible de diminuer la barrière de potentiel (qui est normalement égale au travail de sortie) pour faciliter l'émission thermoïonique, on appelle ça l'effet Schottky. Dans le cas d'une MIM avec un oxyde quelconque on a alors W qui devient W_1 , dont l'expression est la suivante (13):

$$W_1 = W - \Delta W = q\phi_B - \sqrt{\frac{q^3 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (13)$$

Avec ϕ_B la barrière Schottky, E le champ électrique en Volts par mètres, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la constante diélectrique optique. Nous avons donc vu que l'effet Schottky est sensible à la température et au champ électrique appliqué à l'oxyde de la MIM, c'est une contribution souvent problématique dû au fait qu'elle permet aux électrons ayant suffisamment d'énergie de passer outre les jonctions tunnel, ce qui pose des problèmes de température de fonctionnement sur beaucoup de dispositifs utilisant des jonctions de type MIM. Mais l'intensité de cette contribution thermoélectrique s'en trouve amoindrie à plus haut champ, en effet, l'émission thermoïonique à haut champ devient négligeable devant un autre type de conduction dont nous avons parlé précédemment dans le cas des tunnels FET, c'est l'effet tunnel Fowler-Nordheim qui vient altérer de façon très net l'intensité du courant électrique [43]. Toutefois ce n'est pas toujours vrai, comme nous l'avons vu précédemment dans l'équation (13) et (11), nous pouvons voir que la valeur de la barrière schottky imposée par l'oxyde à l'interface métal-isolant va jouer un rôle prépondérant sur la valeur de la densité de courant schottky. En effet plus la barrière de potentiel va être élevée plus la valeur de la densité de courant va être faible et donc pour des oxydes possédant une affinité électronique élevée et donc une faible hauteur de barrière le courant Schottky ne sera pas négligeable devant le courant Fowler-Nordheim.

Le courant Fowler-Nordheim (ou émission par effet de champ) décrit le passage par effet tunnel d'un électron à travers une barrière de type triangulaire dont la résistance est amoindrie par l'effet du champ électrique. Comme dans le cas de la Figure 1.8, où, lorsqu'un potentiel est appliqué aux bornes d'une MIM, le diagramme d'énergie de bandes de l'oxyde se courbe, réduisant alors l'épaisseur effective

de la barrière ce qui explique l'apparition de cette contribution électrique à haut champs. L'expression de la densité de courant par ce type de conduction est la suivante (14):

$$J = BE^2 \exp \left[-\frac{8\pi(2qm_T^*)^{\frac{1}{2}}}{3hE} \phi_B^{\frac{3}{2}} \right] \quad (14)$$

Où B est une constante dépendante du matériau et de la géométrie du champ, m_T^* est la masse effective tunnel que l'on assimilera généralement avec la masse effective de l'électron dans le diélectrique. La formule de la densité de courant dans le cas d'une conduction Fowler-Nordheim nous renseigne sur le caractère peu dépendant de ce courant aux variations de température, c'est en effet un bon moyen de comparer les deux contributions Schottky et tunnel.

Lorsque nous évoquons le courant Fowler-Nordheim nous faisons souvent référence à un courant de type tunnel car les électrons passent à travers la barrière de potentiel dressée par l'oxyde, mais cela reste un cas particulier de courant tunnel. En effet dans le cas d'une MIM il y a toujours la possibilité d'évènements tunnel classique.

Comme on peut le voir dans la Figure 1.10, si les valeurs de polarisation, d'énergie et de hauteur de barrière sont telles que $x_2=b$ nous nous retrouvons bien avec une contribution de type effet tunnel sur toute l'épaisseur de l'isolant.

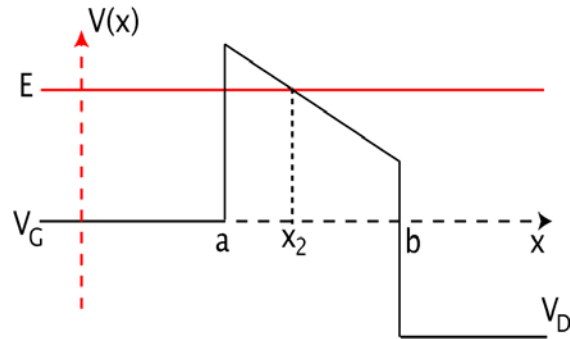


Figure 1.10 : Schéma de l'épaisseur de barrière effective en fonction de l'énergie E [44]

Ces trois mécanismes de conduction inhérents à la structure ont une autre particularité, celle d'être exclusivement contrôlée par l'interface, en effet, dans toutes les équations précédemment évoquées nous retrouvons constamment des valeurs de barrière (ou de travail de sortie), qui sont des valeurs dépendantes des matériaux constituant l'électrode et des valeurs du champ appliqué. C'est

pourquoi dans un deuxième temps nous allons parler des mécanismes contrôlés par le volume du diélectrique.

C'est le cas du premier mécanisme que nous allons voir, l'effet Poole-Frenkel [45], qui apparaît dans le cas de pièges coulombiens. Dans ce cas particulier, sous l'effet d'un fort champ, le diagramme de bande au sein du diélectrique va se courber pour former un puits de potentiel dans lequel les électrons vont devoir sortir grâce à la force du champ électrique et non grâce aux fluctuations thermiques. On retrouve donc cette idée de courber le diagramme de bandes afin de faciliter un courant tunnel, mais cette fois-ci ce dernier est assisté par pièges. L'expression de la densité de courant est donnée par l'équation (15) :

$$J \propto E \exp \left[\frac{-q(\phi_a - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_0\epsilon_r}})}{k_B T} \right] \quad (15)$$

Dans cette expression, la hauteur de barrière ϕ_a représente la hauteur qu'un électron doit franchir pour passer d'un piège à un autre dans le cristal. On reconnaît dans la forme l'expression d'un effet Schottky (11) et (13) mais cette fois l'amplitude de l'exponentielle est totalement contrôlée par le champ électrique, ce qui ressemble alors plus à l'expression du courant tunnel (14).

Il existe un deuxième type de conduction possible qui est la conduction par saut (le hopping ou variable range hopping) découvert par Nevill Mott en 1968 [46]. Le fonctionnement du hopping se base sur le fait que les sites vides et occupés des bandes d'énergies permises sont extrêmement proches les uns des autres et qu'il va donc être possible que des sauts se produisent de proche en proche entre ces sites, menant certains électrons dans la bande de conduction. Cet effet est dû à la mécanique quantique qui va associer une fonction d'onde aux sites en présences et lorsque ceux-ci deviennent proches spatialement et/ou énergétiquement un recouvrement est alors possible, et donc un saut de l'un à l'autre peut se produire. Malgré tout cette hypothèse de conduction devient presque négligeable devant d'autres mécanismes d'émission vers la bande de conduction comme l'effet Schottky, c'est pourquoi cet effet est observable principalement à très basse température et dans des systèmes désordonnés.

Mais l'effet tunnel ou l'émission dans la bande de conduction d'électrons ne sont pas les seuls mécanismes pour créer une conduction dans un diélectrique, ce dernier possède dans tous les cas des ions provenant d'impuretés, de contamination du aux processus de fabrications par exemple qui

peuvent alors se dissocier pour former des ions et c'est par le transport de ces derniers que cela va induire une conduction dans l'isolant, la conduction ionique [47]. C'est par le saut des barrières de potentiel que les ions vont pouvoir passer d'un site à un autre. La formule de la densité de courant total est décrite dans l'équation (16) :

$$J = J_0 \sinh\left(\frac{qlE}{kT}\right) \quad (16)$$

Avec l la distance entre deux puits de potentiel. Cette expression est valable dans le cas où les courants direct et inverse ne sont pas négligeables l'un par rapport à l'autre. Elle peut être simplifiée dans le cas d'un champ électrique faible (17) ou fort (18) (au-delà de 10^7 V/m) :

$$J = J_0 \frac{qlE}{kT} \quad (17)$$

$$J = J_0 \exp\left[-\frac{(\phi - qlE)}{kT}\right] \quad (18)$$

Où ϕ est la profondeur du puit de potentiel voisin vu par les ions se déplaçant. L'équation (17) montre donc un comportement ohmique à bas champs.

Il existe donc de nombreux mécanismes de conduction dans une structure MIM, certains peuvent être parasites comme l'émission Schottky dans beaucoup de cas, et d'autres plus intéressants comme les mécanismes d'effets tunnel. C'est pourquoi il est indispensable de bien maîtriser la fabrication de ces structures afin de contrôler le plus précisément possible les mécanismes de conduction mis en œuvre dans la jonction voulue.

1.2.2 Fabrication et géométries

Nous allons maintenant aborder dans cette sous-partie l'aspect technique concernant la réalisation des structures MIM en faisant une liste des procédés souvent utilisés dans la recherche. Dans un premier temps il va tout d'abord falloir définir les deux géométries possibles, comme le montre la Figure 1.1 dans la partie sur les ReRAMs, il est possible de réaliser des structures MIMs horizontales ou verticales (Figure 1.11).

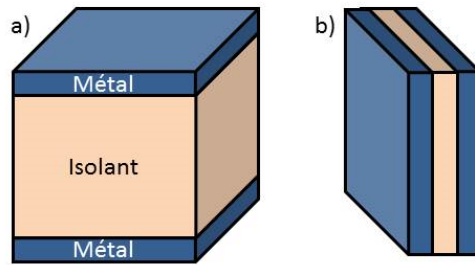


Figure 1.11 : Les deux cas de figure des MIM, les verticales (a) ou les horizontales dans le plan (b)

Dans le cas des MIMs verticales leur réalisation est assez classique car elle va surtout se baser sur des techniques d'empilement de plusieurs couches suivies d'une gravure, les techniques d'empilement et de gravures dépendants des espèces utilisées pour la réalisation du composant. Dans cette configuration de MIM, il existe des possibilités de réalisation supplémentaires dépendantes du positionnement de la deuxième électrode [48]. En effet, il est possible de créer un plot pour chaque seconde électrode, chaque plot qui est situé à bonne distance du suivant sur la couche d'oxyde, le contact de la première électrode étant pris sur le substrat [49, 50]. La méthode de croiser deux chemins d'électrodes intercalés par la couche d'oxyde (motif cross-bar) est très utilisée dans le cas des ReRAM pour rendre possible de multiples interconnexions. L'avantage de cette configuration est de pouvoir contrôler de façon très précise d'une part l'oxyde et d'autre part la structure réalisée.

La deuxième possibilité pour faire des MIM est donc de les réaliser dans le plan (MIM horizontale). Cette fois-ci les possibilités de réalisations sont plus restreintes, notamment dû au fait que le but de ces structures est de présenter des épaisseurs d'oxyde très faibles, ce qui est beaucoup plus compliqué à réaliser dans une structure horizontale :

- La première technique consiste à utiliser un procédé de lithographie standard, mais avec un angle de dépôt différent lors du dépôt des électrodes de métal et de l'oxyde comme sur la Figure 1.12 [51-52]. Dans un premier temps, il faut déposer la première couche de métal, puis lors du dépôt de la seconde électrode de métal il va falloir changer l'angle d'évaporation pour ainsi créer une jonction MIM horizontale. C'est un procédé très bien maîtrisé mais qui possède néanmoins le défaut de ne pas avoir une MIM horizontale parfaite car le métal de la deuxième électrode recouvre la première de telle façon que l'on forme aussi une partie de MIM verticale.

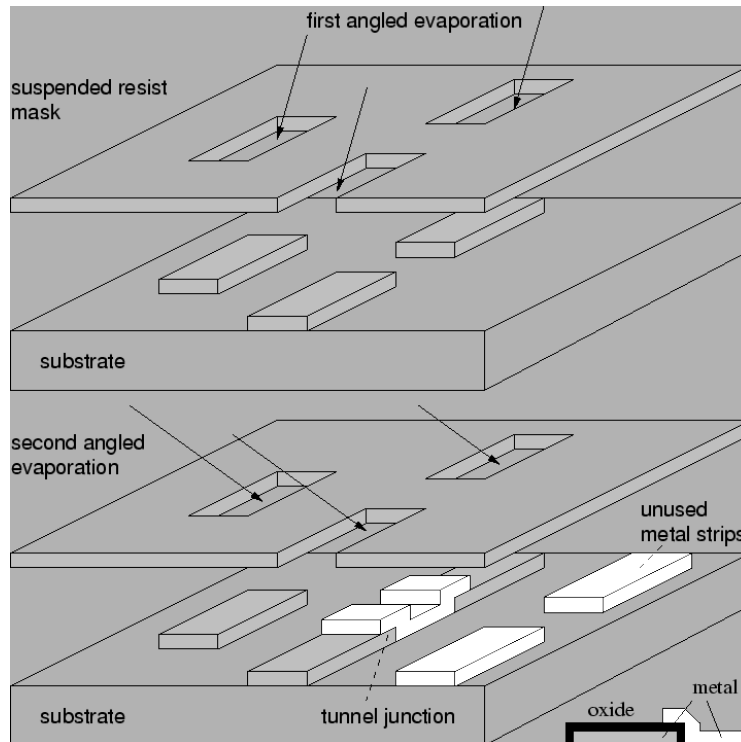


Figure 1.12 : Schéma du principe de dépôt avec différents angles [51]

- La deuxième technique de fabrication de MIM horizontale a été utilisée à plusieurs reprises pour la fabrication de transistor à un électron, c'est le procédé nanodamascène. Un processus qui mêle gravure, polissage et dépôt [53] détaillé sur la Figure 1.13. Dans un premier temps on réalise les contacts du dispositif c'est la partie a). Dans un second temps un canal est gravé, qui accueillera les deux jonctions tunnel nécessaires au transistor à un électron et le puit (box) qui servira d'électrode de grille, c'est la partie b). Suit ensuite un dépôt de métal qui traverse le canal perpendiculairement, en le remplissant partiellement. Cette étape définit la largeur des deux jonctions tunnel et de l'îlot central (c). L'étape suivante consiste à venir oxyder en surface de façon contrôlée le métal précédemment déposé, ce qui crée les jonctions tunnel dans le canal (d). La prochaine étape se réduit à déposer une couche de métal sur toute la zone du transistor afin de finir de remplir le canal de métal (e). A ce moment-là le SET existe sous la couche de métal, mais il faut encore le faire apparaître et couper le court-circuit. Pour cela des procédés de polissage mécanique puis chimique sont mis en œuvre afin de retirer le dépôt de métal en trop et d'amincir les dimensions du canal, et donc améliorer les dimensions de l'îlot central ainsi que des jonctions tunnel (f). Il en résulte des jonctions et un îlot extrêmement petit. C'est un procédé potentiellement très efficace pour une production de masse, en effet le temps de réalisation

rapporté au nombre d'échantillon réalisé est très bon. Il nécessite néanmoins des masques bien adaptés car le polissage chimique requiert une surface d'échantillon comprenant 50% seulement de l'espèce à graver.

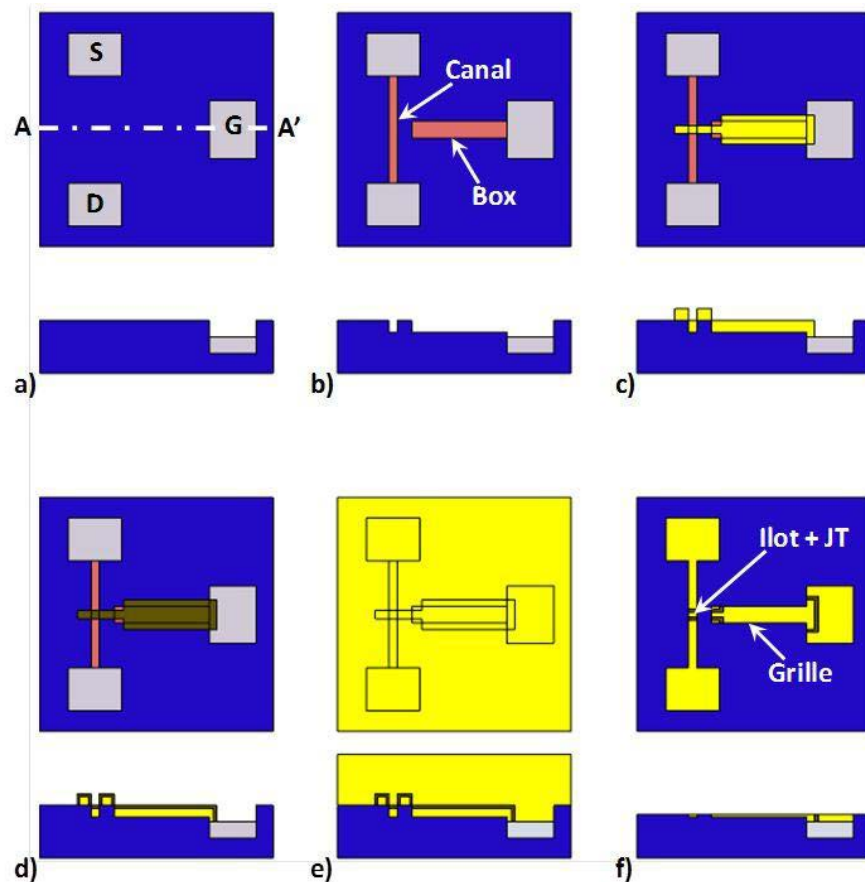


Figure 1.13 : Description du procédé nanodamascène étape par étape avec vue en coupe associée à la ligne AA' [54]

- Le dernier procédé, qui est celui que l'on utilisera dans ce travail de thèse est la réalisation de structure MIM par oxydation anodique locale en se servant de la microscopie AFM. C'est un procédé qui a été largement utilisé pour la réalisation de divers composants, dont les SET [55-57]. Le but est, sous atmosphère humide, de venir oxyder localement une fine couche de métal grâce à la pointe AFM polarisée comme sur la Figure 1.14.

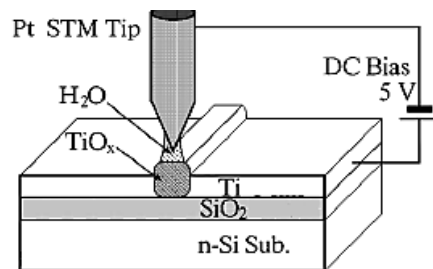


Figure 1.14 : Exemple d'oxydation d'une fine couche de métal par une micro-pointe [58]

Les avantages majeurs de cette technique sont, d'une part, la flexibilité du processus, la pointe pouvant se mouvoir dans toutes les directions, il est possible de dessiner n'importe quelle structure, et d'autre part la résolution de la jonction ainsi formée, l'apex des pointes AFM ou STM pouvant être très faible, les lignes d'oxyde obtenues peuvent être très fines. Cette technique montre tout de même ses limites quant à la production de masse qui n'est à priori pas adaptée car beaucoup trop longue. Ce propos doit néanmoins être nuancé : des recherches ont en effet porté sur l'élaboration de dispositifs à pointes multiples [59] ou par tamponnage [60] pour l'oxydation de surfaces plus larges. Cette technique présente aussi l'avantage d'être relativement peu coûteuse vis-à-vis des autres procédés précédemment évoqués. Elle possède aussi une autre caractéristique en liaison avec la nature de cette oxydation, les électrodes de métal sont forcément de même nature.

Parmi toutes les techniques citées précédemment nous avons décidé de nous concentrer sur l'oxydation locale par AFM. Notre but étant de caractériser des structures MIM en général, la flexibilité de cette technique nous a semblé très attractive ainsi que sa bonne résolution pour la réalisation de structures horizontales. Ce projet ayant pour cadre un travail de recherche qui s'oriente vers la réalisation de démonstrateurs, les capacités de production de masse des autres techniques ne sont alors pas forcément les plus appropriées.

1.3 Anodisation par AFM

Dans un premier temps nous allons décrire plus précisément le procédé d'oxydation, en nous concentrant sur les phénomènes mis en jeu lors de ce processus, puis nous présenterons une série de travaux réalisés grâce à cette méthode pour la réalisation des composants type ReRAM, SETs ou TFETs, et enfin nous finirons sur un bref état de l'art des possibilités et performances de l'anodisation localisée par AFM. Nous reviendrons plus en détail sur l'outil AFM en lui-même, qui s'inscrit dans la microscopie

en champ proche, dans le chapitre suivant pour mieux comprendre les subtilités de ce microscope et ses différents modes d'utilisation.

1.3.1 Principe

Ainsi que présenté sur la Figure 1.14, l'oxydation par AFM met en jeu une micro-pointe qui se trouve mis en contact avec la surface à oxyder par l'intermédiaire d'un ménisque d'eau et un générateur qui impose une tension de polarisation entre la pointe AFM et le film métallique à oxyder. Nous allons maintenant approfondir la formation du ménisque d'eau et le mécanisme d'oxydation qui régit la réaction d'oxydation du film métallique.

Dans un souci de mieux contrôler et comprendre la réaction d'oxydation par AFM, R. Garcia et son équipe ont publié de nombreux travaux sur le sujet, dont les références [61-62]. Il est en effet possible avec une pointe AFM d'interagir avec une surface donné de multiples façons, que ce soit thermiquement (imagerie thermique par AFM [63]), électriquement (nous y reviendrons plus tard), mécaniquement (par l'action de la pointe sur la surface [64]) et enfin chimiquement [65]. Toutes ces interactions peuvent bien sûr se coupler comme dans le cas de l'anodisation localisée où nous couplons interactions électrique et chimique pour oxyder une surface.

La première spécificité de cette technique est de fonctionner sous atmosphère ambiante, car dans ces conditions l'humidité présente dans l'air se condense spontanément dans les cavités des surfaces en contact avec l'air. L'équation qui permet de décrire ce phénomène est la formule de Kelvin (19) [66] :

$$R_g T \ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma_L v_m}{r_K} \quad (19)$$

Où r_K est le rayon de Kelvin (en mètres) et donne des informations relatives à la taille du ménisque d'eau, R_g la constante des gaz parfaits (en Joules par moles par Kelvin), v_m est le volume molaire du liquide (en mètres cubes par moles), γ_L est la surface de tension du liquide (en Joules par mètres carrés) et le ratio p/p_0 représente l'humidité relative de l'air ambiant. Un ménisque d'eau peut se former entre la pointe AFM et la surface à oxyder si la distance entre les deux est inférieure au rayon de Kelvin. Cette distance est de l'ordre de 3nm mais il est tout de même possible de créer un ménisque d'eau à une distance plus importante à l'aide d'un champ électrique. L'énergie requise pour la formation

d'un ménisque en présence d'un champ électrique fait appel à plusieurs contributions : il y a la contribution surfacique, celle de la condensation, de Van der Waals et enfin l'énergie électrostatique. Le ménisque d'eau formé va servir de cellule électrochimique locale mettant en relation une partie ciblée de la surface et la pointe AFM et permettre une oxydation très localisée. Pour cela, pointe de l'AFM et surface doivent être polarisées, la pointe agissant en tant que cathode (négatif) et la surface en tant qu'anode (positif). Cette polarisation a pour effet de décomposer les molécules d'eau du ménisque en oxyanions et de conduire les oxyanions vers la surface de l'échantillon où la réaction d'oxydo-réduction a lieu. On retrouve la description de ce procédé dans la Figure 1.15 [61-62].

Cette Figure résume la transformation des composés mis en présence lors de l'application du champ électrique. Dans un premier temps l'eau se dissocie en oxyanions (20) :



Puis les oxyanions réagissent avec la surface métallique de la façon suivante (21) :



Enfin il y a formation de dihydrogène au sein de la microcellule chimique (22) :



En sommant les réactions (20) à (22) on obtient le bilan de ce procédé d'oxydation.

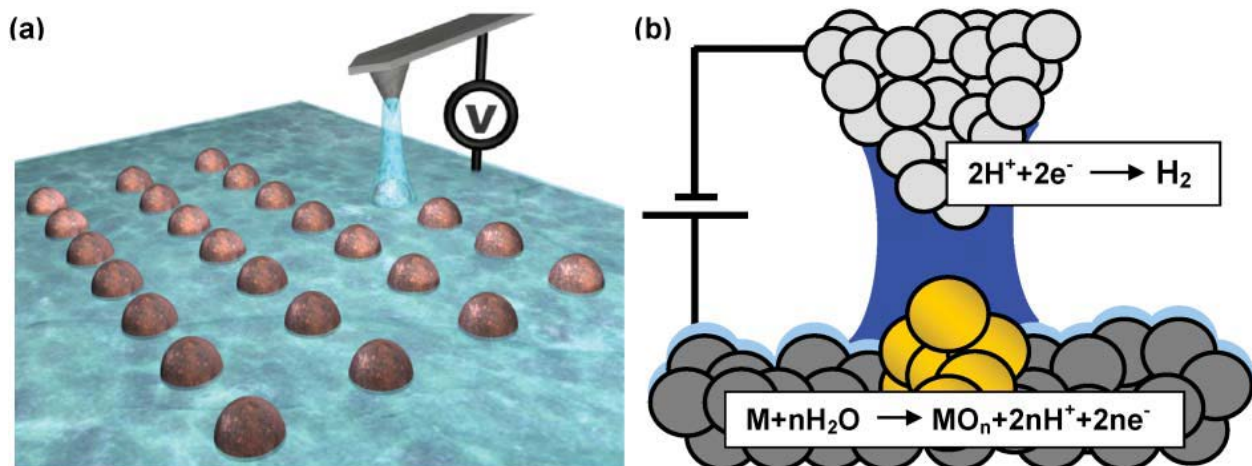


Figure 1.15 : a) Représentation graphique de l'approche d'une pointe AFM vers une surface métallique sous atmosphère ambiante, b) Schéma de la réaction d'oxydo-réduction du métal sous l'effet d'un champ électrique [61, 62].

Les caractéristiques spatiales de l'oxyde formé vont donc être proches de celles de la pointe AFM, qui possède un apex extrêmement fin, ce qui va donc permettre de réaliser de nombreux motifs d'oxydes différents avec une précision très importante.

1.3.2 Utilisation dans la fabrication de composants nanoélectroniques métalliques

Afin de motiver notre choix de l'anodisation localisée par AFM comme procédé de fabrication de MIM dans ce travail de thèse, nous allons présenter les résultats de recherche de plusieurs groupes sur la réalisation de composants nanoélectroniques métalliques. L'un porte sur le comportement memristor d'une MIM réalisé par anodisation AFM, le deuxième sur la réalisation de transistors à un électron et le dernier sur la mise en évidence d'un comportement TFET dans une MIM.

❖ *ReRAM*

Dans le cas des travaux de P.F. Siles et al. [67] ce n'est pas la réalisation d'une ReRAM qui est mis en avant mais plus la mise en évidence d'un comportement de type switch résistif au sein d'un composant MIM réalisé par anodisation AFM.

Une MIM horizontale a été réalisé sur un canal de titane d'une épaisseur de 10nm déposé sur du SiO₂. La taille de la MIM est de l'ordre de la centaine de nanomètres. P.F. Siles et al. Ont montré en travaillant avec différentes vitesses de stress électrique que la caractérisation I(VD) du composant présentait des cycles d'hystérésis proches du mécanisme de switch résistif, en particulier avec deux états de résistance haut et bas (Figure 1.16). Il a toutefois observé que sous stress électrique, ce composant se déformait sous l'action du champ électrique pour former d'importantes protubérances sur la ligne d'oxyde Figure 1.17.

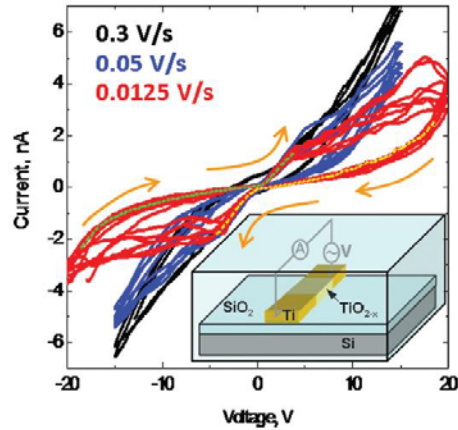


Figure 1.16 : Caractéristiques $I(V)$ obtenue par Siles sur une MIM réalisée par anodisation localisée par AFM [67].

Il a de plus couplé à cela une analyse chimique et structurale de la MIM montrant que la déformation observée correspond à de l'oxyde de titane. Cette expérience montre le caractère versatile des MIMs réalisées par anodisation AFM.

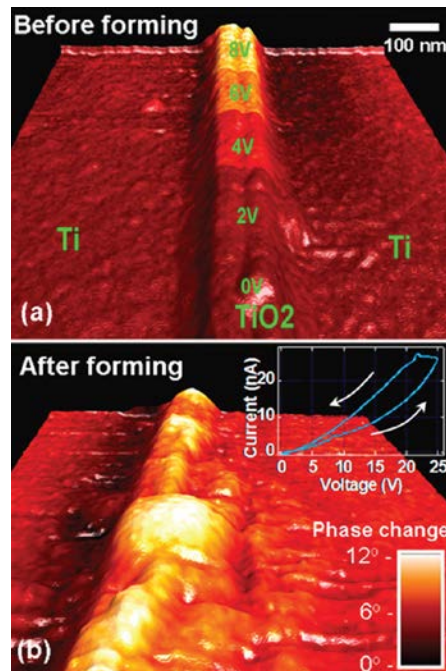


Figure 1.17 : MIM réalisée par anodisation localisée par AFM avant et après stress électrique [67].

Les travaux du groupe de K. Matsumoto et de Y. Gotoh [58, 68, 69] se sont portés sur la réalisation de transistors à un électron en utilisant l'anodisation localisée par AFM de couches minces de titane de quelques nanomètres sur alumine. Dans leurs premiers travaux [58] ils utilisent une pointe de type STM (pour Scanning Tunnelling Microscopy) puis ultérieurement une pointe AFM (pour Atomic Force Microscopy). Les premiers articles se concentrent d'ailleurs sur la réalisation de l'îlot métallique avec caractéristique $I(V_D)$ mettant en évidence un blocage de Coulomb grâce à l'observation d'escalier de Coulomb dans la structure. L'îlot réalisé possède les caractéristiques géométriques suivantes : une largeur de jonctions comprises entre 15 et 25nm et une aire d'îlot allant de 30 x 30nm à 50 x 50nm au maximum. La deuxième partie de leurs travaux s'est portée sur la fabrication d'un SET entièrement fonctionnel avec une grille de contrôle, pour des tailles de jonctions similaires aux précédentes. Grâce à la présence de la grille ils ont pu observer la caractéristique $I(V_G)$ montrant des oscillations de Coulomb caractéristique d'un comportement SET. Les conclusions de leurs travaux ont montré que la maîtrise des jonctions tunnels était essentielle pour abaisser la capacité des jonctions, en effet une faible longueur et une faible largeur de jonction permet d'obtenir une capacité réduite de l'îlot comme montré Figure 1.18.

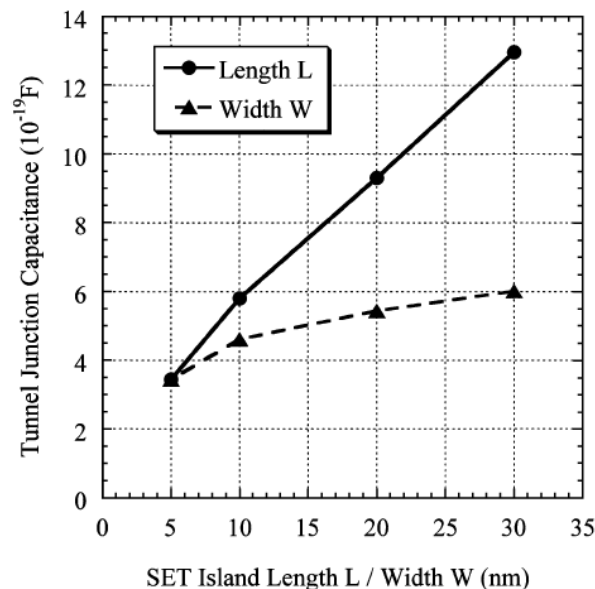


Figure 1.18 : Capacité des jonctions tunnels en fonction de leur longueur et de leur largeur [68]

C'est pourquoi dans leurs travaux suivants leurs recherches se sont portées sur l'amélioration des conditions d'anodisation, leur idée a été d'affiner l'apex de la pointe AFM à l'aide de nanotubes de carbones [69]. En effet, ces composants possèdent de bonne caractéristique de conduction et de

robustesse, permettant ainsi de prolonger la pointe AFM avec un apex extrêmement réduit, cela leur a d'ailleurs permis d'obtenir des largeurs de jonctions de 6nm. Ces travaux montrent donc les possibilités de l'AFM dans le domaine de la réalisation de composants nanoélectroniques en raison de la possible grande résolution de cette technique, et du contrôle de la géométrie du composant.

❖ Tunnel FET

C'est dans la mise en évidence d'un comportement tunnel FET que le travail de F.C. Chiu s'est démarqué [70]. Ce chercheur a réalisé un composant MIM horizontale de type Ti/TiO_x/Ti qui présente une caractéristique TFET. Pour cela il a utilisé la méthode d'anodisation localisée par AFM sur une couche de 6.1 nm de titane sur SiO₂ avec une longueur de jonction de 1.6 µm environ et une largeur de 58 nm. Il a tout d'abord mis en évidence la présence de contribution de courant Schottky et tunnel Fowler-Nordheim avant de polariser la MIM en face arrière grâce à une électrode d'aluminium permettant ainsi un contrôle de la jonction comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre. Il a ainsi pu retrouver une caractéristique $I(V_D)$ proche d'un comportement transistor pour plusieurs valeurs de tension de grille à température ambiante (Figure 1.19).

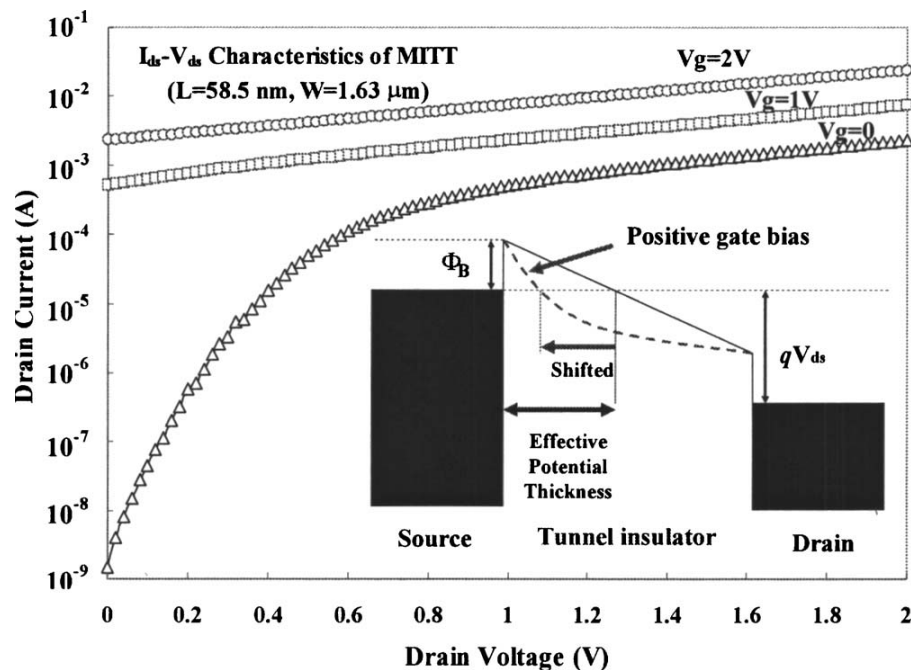


Figure 1.19 : Caractéristique $I_D(V_D)$ d'une MIM polarisée en face arrière pour plusieurs valeurs de tension de grille [69].

Ce travail confirme que des possibilités sont offertes par l'anodisation localisée par AFM en termes de réalisation de composants nanoélectroniques.

On peut mentionner d'autres utilisations de l'anodisation localisée par AFM comme par exemple la formation de masque de gravure en oxyde [71, 72].

Les travaux précédents nous ont permis de montrer plusieurs choses : que l'anodisation localisée par AFM possède des performances très intéressantes en ce qui concerne la réalisation de composants à haute résolution et qu'elle permet aussi une bonne flexibilité sur la réalisation des structures voulues.

1.3.3 Etat de l'art

Dans cette partie consacrée à l'anodisation par AFM pour la réalisation de structures nanométriques, nous allons passer en revue les différents composants réalisés par cette technique et leurs propriétés géométriques (matériau et épaisseur de couche à oxyder, largeur des jonctions, etc). Le tableau ainsi réalisé permet de dresser ainsi une liste assez exhaustive des possibilités offertes par ce procédé de fabrication (Tableau 1.2).

Description	Matériau	Outil	Résolution	Référence
Jonction tunnel	Ti 5nm	AFM	20nm	[73]
Contact atomique	Al 8nm	AFM	Canal atomique	[74]
Jonction TiO_x avec particules d'or	Ti 10nm, Au granulaire 0.5nm	AFM	80-100nm	[75]
Jonction tunnel	Ti 3nm	STM	30-50nm	[58]
Jonction tunnel	Ti 5nm	AFM	15-70nm	[76]
Lignes d'oxydes	Ti 4nm	AFM	30nm	[77]
Formes d'oxydes	Cr 5nm	AFM	20nm	[78]
Lignes d'oxydes	TiN 5nm	AFM	40nm	[79]
Lignes d'oxydes	Cr	AFM	20nm	[80]
Lignes d'oxydes	Ti 4nm	AFM	20-30nm	[81]
Structures d'oxydes	Ti 5-10nm	AFM	100nm	[82]
Lignes d'oxydes	Si	AFM	20-300nm	[83]
Lignes d'oxydes	Si	AFM	150nm	[84]
Jonctions tunnels	Ti	AFM	15-25nm	[68]
Jonctions tunnels	Ti 1nm	AFM	6nm	[69]
Structures semi-conductrices	Ti AlGaAs	AFM	100nm	[85]
Lignes d'oxydes	Ti 10nm	STM	40-100nm	[86]
Lignes d'oxydes	Si	AFM	80-90nm	[87]

Lignes d'oxydes	InP	AFM	30nm	[88]
Lignes d'oxydes	Si	AFM	60-70nm	[89]
Lignes d'oxydes	Graphène	AFM	25nm	[90]
Lignes d'oxydes	Graphène	AFM	400nm	[91]
Motifs d'oxydes	NiFe	AFM	400nm	[92]
Lignes d'oxydes	Graphène	AFM	30nm	[93]
Lignes d'oxydes	Hf 65nm	AFM	80-140nm	[94]
Filtres	Ni 10nm	AFM	500nm	[95]
Capteurs de gazs	Mo 20nm	AFM	60nm	[96]

Tableau 1.2 : Revue de différents travaux sur l'anodisation AFM impliquant la formation de lignes d'oxydes avec les caractéristiques des matériaux et des motifs.

On voit qu'il y a une grande variété dans les matériaux que l'on peut oxyder avec un AFM, ce qui donne une grande flexibilité dans les composants que l'on peut réaliser. En effet, le matériau utilisé va conditionner l'utilisation possible des structures d'oxydes formées, allant de la phononique à la mono-électronique. Nous allons donc conclure ce chapitre dédié au contexte de la thèse par la description de ses objectifs.

1.4 Objectifs de la thèse

Le cadre de cette thèse est celui d'études de caractérisation et de modélisation de composants nanoélectroniques menées depuis plusieurs années au sein de l'Equipe Dispositifs Electroniques de l'INL ainsi que des compétences de l'Equipe en Nanocaractérisation. Dans ce contexte, le but de ce travail était de réaliser des composants à finalité nanoélectronique, basés sur des structures métal-isolant-métal, et préférentiellement de type horizontal afin de pouvoir plus simplement les caractériser (tout particulièrement sur le plan morphologique et structural).

Parmi les matériaux métalliques envisageables pour la réalisation de composants MIMs, de nombreux travaux ont été réalisés à partir du titane, c'est donc logiquement vers ce matériau que nous nous sommes tournés.

Le fait de disposer d'une bonne base de données et de comparaison est en effet un avantage. Etant aussi un matériau très utilisé dans les composants nanoélectroniques, il est d'autant plus intéressant d'essayer d'apporter une contribution dans ce domaine. Un autre avantage du titane est qu'il est très facilement oxydable, tout en résistant bien à la corrosion [97].

Son potentiel électrochimique standard est en effet très proche de celui de l'aluminium et du zinc qui sont également des matériaux fortement oxydables.

L'aluminium est donc lui aussi un candidat intéressant pour la nano-oxydation. En comparant la permittivité relative de l'alumine (≈ 10) et celle du TiO_2 (de 30 à 180), l'aluminium s'avère plus intéressant pour la réalisation de jonctions à capacité faible, en effet pour un condensateur plan (23) :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e} \quad (23)$$

Avec ϵ_0 la permittivité dans le vide ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), ϵ_r la permittivité relative (sans unité), S la surface du diélectrique (en m^2) et e son épaisseur (en m).

Comme le lecteur aura pu le constater, de nombreux travaux et dispositifs présentés dans ce chapitre sont basés sur le titane. Pourtant des comportements très différents au sein d'une même structure métal-isolant-métal ont été rapportés, montrant bien les enjeux de la réalisation de ces structures. Une bonne maîtrise du procédé de fabrication s'avère indispensable pour obtenir les résultats les plus homogènes et reproductibles possibles. Par la suite il apparaît nécessaire de comprendre les mécanismes sous-tendant le fonctionnement de la structure. Ceci est nécessaire en tant que quel, mais aussi dans la perspective de dimensionner correctement les composants pour favoriser un type de comportement et s'affranchir de contributions parasites. C'est donc dans cette optique globale que va s'articuler mon projet de thèse.

Le premier objectif principal de cette thèse est donc la maîtrise du procédé d'anodisation localisée par AFM. Nous avons donc cherché à caractériser spatialement l'oxyde formé sur couches minces de titane en fonction d'un grand nombre de paramètres d'élaboration différents (tension de polarisation, vitesse de balayage, humidité, mode de fonctionnement de l'AFM et type de pointes). Pour cette étude nous travaillerons sur des couches pleine plaque.

Le second objectif principal est l'étude de MIMs mettant en œuvre cette technologie d'oxydation. Le but est donc ici de réaliser des structures MIMs et de les caractériser. Pour remplir cet objectif, suite à la réalisation des composants, nous avons mené des caractérisations électriques, afin d'analyser leur comportement sous atmosphère ambiante, sous vide ainsi qu'en température. Des analyses structurales et morphologiques complémentaires se sont par ailleurs imposées.

Nous avons finalement aussi testé deux techniques complémentaires susceptibles d'influer sur la conduction ou la résistance à l'oxydation des structures MIMs.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le contexte de notre travail de recherche. Ceci nous a amené tout d'abord à décrire des types de composants nanoélectroniques métalliques qui fonctionnent avec une structure métal-isolant-métal et à montrer que cette brique élémentaire pouvait servir dans divers contextes comme les mémoires résistives, les TFET ou les SETs comme complément au transistor CMOS.

En nous concentrant sur les structures MIMs, nous avons ensuite présenté leurs propriétés de transport ainsi que leur configuration et des méthodes d'élaboration. Nous avons repris les bases théoriques des différents modes de conduction qui régissent le déplacement des électrons dans une structure MIM. Nous avons ainsi montré qu'il existait de nombreuses contributions apportées par l'isolant ou par l'interface métal-isolant. Ces contributions peuvent être bénéfiques ou parasites dans le cadre de certains dispositifs. La présentation des différentes méthodes de fabrication des MIM nous a amené à conclure que la méthode d'oxydation locale par AFM était une des plus intéressantes de par sa flexibilité et sa résolution pour la fabrication de MIMs horizontales.

Nous avons terminé cette présentation du contexte par la présentation plus détaillée de l'anodisation localisée par AFM, son principe de fonctionnement, comment elle a été utilisée dans le développement de divers composants, et les principales caractéristiques morphologiques obtenues sur divers motifs.

Dans le second chapitre nous allons aborder les différents outils utilisés dans ce travail de thèse pour la réalisation des structures et leur étude. Nous commencerons par les techniques de lithographie pour réaliser les échantillons de bases, puis nous passerons à la caractérisation électrique, la microscopie en champ proche pour la fabrication des MIMs et enfin la microscopie électronique pour l'étude des propriétés des matériaux ainsi créés.

1.6 Bibliographie

- [1] Chua L.O., Memristor-The missing circuit Element, IEEE Transactions on circuit theory, V 18, n 5, pp 507 (1971)
- [2] Chua L., Resistance switching memories are memristors, Applied Physics A, V 102, pp 765 (2011)
- [3] Hickmott T. W., Low frequency negative resistance in thin anodic oxide films, J. Appl. Phys., V 33, pp 2668 (1962)
- [4] Hickmott T. W., Electron emission, electroluminescence and voltage-controlled negative resistance in Al-Al₂O₃-Au diodes, J. Appl. Phys., V 36, pp 1885 (1965)
- [5] Dearnaley G., Stoneham A. M., Morgan D. V., Electrical phenomena in amorphous oxide films, Rep. Prog. Phys., V 33, pp 1129 (1970)
- [6] Beck A., Bednorz J. G., Gerber C., Rossel C., Widemer D., Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications, Appl. Phys. Lett., V 7, pp 139 (2000)
- [7] Seo S., Lee M. J., Seo D. H., Jeoung E. J., Suh D.-S., Joung Y. S., Yoo I. K., Hwang I. R., Kim S. H., Byun I. S., Kim J.-S., Choi J. S., Park B. H., Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films, Appl. Phys. Lett. , V 85, pp 5655 (2004)
- [8] Choi B. J., Jeong D. S., Kim S. K., Rohde C., Choi S., Oh J. H., Kim H. J., Hwang C. S., Szot K., Waser R., Reichenberg B., Tiedke S. , Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition, J. Appl. Phys., V 98, pp 033715 (2005)
- [9] Calka P., Martinez E., Delaye V., Lafond D., Audoit G., Mariolle D., Chevalier N., Grampeix H., Cagli C., Jousseau V., Guedj C., Chemical and structural properties of conducting nanofilaments in TiN/HfO₂-based resistive switching structures, Nanotechnology, V 24, pp 085706 (2013)
- [10] Lacaze P. C., Lacroix J. C., Mémoires électroniques – Concepts, matériaux, dispositifs et technologies, ISTE Editions, Collection Electronique, pp 268 (2014), ISBN 978-1-78405-030-6
- [11] Waser R., Dittman R., Staikov G., Szot K, Redox-based resistive switching memories – Nanoionic mechanisms, prospects and challenges, Advanced Materials, V21, pp 2632 (2009)

- [12] Nanoelectronics and Information Technology – Advanced Electronic Material and Novel Devices, 3rd Edition, Wiley-VCH, Rainer Waser (Editor), 1040 pp (2012), ISBN 978-3-527-40927-3
- [13] Syu Y.E. Chang T.C., Atomic-level quantized reaction of HfO_x memristor, Applied Physics Letters, V 102, n 172903 (2013)
- [14] Waser R., Aono M., Nanoionics-based resistive switching memories, Nature materials, V 6, pp 833 (2007)
- [15] Valov I., Waser R., Jameson J. R., Kozicki M. N., Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects, Nanotechnology V 22, pp 254003 (2011)
- [16] Wong H.-S.P. , Lee H.-Y., Yu S., Chen Y.-S., Wu Y., Chen P.-S., Lee B., Chen F.T., Tsai M.-J. , Metal–Oxide RRAM, Proc. IEEE, V 100 pp1951 (2012)
- [17] Fors R., Sergey I. Khartsev, A. M. Grishin, Giant resistance switching in metal-insulator-manganite junctions: Evidence for Mott transition, Phys. Rev. B, V 71, n 045305 (2005)
- [18] Sawa, A., Fuji T., Kawasaki M., Tokura Y, Hysteretic current–voltage characteristics and resistance switching at a rectifying interface, Appl. Phys. Lett., V 85, pp 4073 (2004)
- [19] Tsui S., Baikarov A., Cmaidalka J., Sun Y. Y., Wang Y. Q., Xue Y. Y., Chu C. W., Chen L., Jacobson A. J., Field Induced resistive switching in metal oxide interfaces, Appl. Phys. Lett., V 85, pp 317 (2004)
- [20] Baikarov, Wang Y. Q., Shen B., Lorenz B., Tsui S., Sun Y. Y., Xue Y. Y., Chu C. W., A., Field-driven hysteretic and reversible resistive switch at the Ag–Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ interface, Appl. Phys. Lett., V 83, pp 957 (2003)
- [21] Sawa A., Resistive switching in transition metal oxides, Materials today, V 11, n 6, pp 28 (2008)
- [22] Yang J. J., Williams R. S., Memristive devices in computing system: promises and challenges, ACM Journal on Emerging Technologies in Computing Systems, V 9, pp 11 (2013)
- [23] Bocquet M., Deleruyelle D., Aziza H, Muller C., Portal J.M., Compact modeling solutions for OxRAM memories, Proc. of the Conference IEEE Faible Tension Faible Consommation Conference (FTFC), 20-21 Juin 2013, Paris, ISBN 978-1-4673-6105-7

- [24] Szot K., Rogala M., Speier W., Klusek Z., Besmehn A., Waser R., TiO_2 – A prototypical memristive material, *Nanotechnology*, V 22, pp 254001 (2011)
- [25] Kwon D.-H., Kim K. M., Jang J. H., Jeon J. M., Lee M. H., Kim G. H., Li X.-S., Park G.-S., Lee B., Han S., Kim M., Hwang C. S., Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO_2 resistive switching memory, *Nature Nanotechnology*, V 5, pp 148 (2010)
- [26] Du Y., Kumar A., Pan H., Zng K., S. Wang, Yang P., Wee A. T. S., The resistive switching in TiO_2 films studied by conductive atomic microscopy and Kelvin probe force microscopy, *AIP Advances*, V 3, pp 082107 (2013)
- [27] Yang J. J., Pickett M. D., Li X., Ohlberg D. A. A., Stewart D. R., Williams R. S., Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices, *Nature Nanotechnology* V 3, pp 429 (2008).
- [28] Yang J. J., Borghetti J., Murphy D., Stewart D. R., Williams R. S., A family of electronically reconfigurable nanodevices, *Adv. Mater.* V 21, pp 3754 (2009).
- [29] Kim K. M., Jeong D. S., Hwang C. S., Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook, *Nanotechnology*, V 22, pp 254002 (2011)
- [30] Ionica I., Thèse de Doctorat, Effet de champ et blocage de Coulomb dans des nanostructures de silicium élaborées par microscopie à force atomique, 236 pp (2005)
- [31] Averin D. V., Likharev K.K., Coulomb blockade of single-electron tunneling, and coherent oscillations in small tunnel junctions, *J. Low. Temp. Phys.*, V62, pp 345 (1986)
- [32] Fulton T.A., Dolan G. J., Observation of single-electron charging effects in small tunnel junctions, *Phys. Rev. Lett.*, V 59, pp 109 (1987)
- [33] Shimbo B. N., Fabrication of lateral oxide barriers for metal single electron transistors, Thesis Stanford University, 141pp (2009)
- [34] Koppinen P.J., Stewart M.D., Zimmerman N.M., Fabrication and Electrical Characterization of Fully CMOS-Compatible Si Single-Electron Devices, *IEEE Transactions on electronic devices*, v 60, n 1 (2012)
- [35] Lee Y.C., Orlov A.O., Snider G.L., Composite Aluminum Silicon-Single Electron Transistor with Tunnel FET features, *IEE NANO*, v 2 (2012)

- [36] Chatbouri S., Troudi M., Sghaier N., Aimez V., Drouin D., Souifi A., Traps contribution on detection time of single electron photodetector (Photo-SET), *Semicond. Sci. Technol.*, v 29, n 085003 (2014)
- [37] Snow E.S., Campbell P.M., A metal/oxide tunneling transistor, *Semiconductor Science Technology*, V 13, A75-A78 (1998)
- [38] Fujimaru K., Sasajima R., Nanoscale metal transistor control of Fowler-Nordheim tunneling currents through 16nm insulating channel, *Journal of Applied Physics*, V 85, n 9, pp 6912 (1999)
- [39] Sire C., Propriétés électriques à l'échelle nanométrique des diélectriques dans les structures MIM et MOS, Thèse Université Joseph Fourier (2009)
- [40] Murphy E.L., Good R.H., Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region, *Physical Review*, V 102, n 6, pp 1464 (1956)
- [41] Richardson O.W., Nobel Lecture, Thermoionic phenomena and the laws which govern them (1929)
- [42] Crowell C.R., The Richardson constant for thermoionic emission in Schottky barrier diodes, *Solid State Electronics*, V 8, pp 385-399 (1965)
- [43] Fowler R.H., Nordheim L., Electron emission in intense electric fields, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* (1928)
- [44] Barrière trapézoïdale, http://fr.wikipedia.org/wiki/Effet_tunnel (consulté le 16/10/2015)
- [45] Frenkel J., Letter to the editor, *Physik. Zeits. Der Sowjetunion* (1938)
- [46] Mott N.F., Davis E.A., *Electronic Processes in non-crystalline materials*, second edition, Oxford Press (1979)
- [47] Segui Y., Diélectriques-Courants de conduction, *Techniques de l'ingénieur*, d2301 (2000)
- [48] Shima H., Zhong N., Switchable rectifier built with Pt/TiO_x/Pt trilayer, *Applied Physics Letters*, V 94, pp 082905 (2009)
- [49] Borghetti J., Snider G.S., Memristive switches enable stateful logic operations via material implication, *Nature*, V 464, n 8, pp 873 (2010)

- [50] Strachan J.P., Pickett M.D., Direct identification of the conducting channels in a functioning memristive device, *Advanced materials*, V 22, pp 3573 (2010)
- [51] Wasshuber C., *About Single-Electron Devices and Circuits*, Dissertation (1997)
- [52] Dolan G.J., Offset masks for lift-off photoprocessing, *Applied Physics Letters*, V 31, n 5, pp 337 (1977)
- [53] Dubuc C., *Etude et fabrication de transistors mono-électroniques à température d'opération étendue*, Thèse Université de Sherbrooke, pp 126 (2008)
- [54] Juvet N., *Intégration hybride de transistors à un électron sur un nœud technologique CMOS*, Thèse INSA de Lyon, pp 159 (2012)
- [55] Bouchiat V., Faucher M., Resistless patterning of quantum nanostructures by local anodization with an atomic force microscope, *Microelectronic Engineering*, V 61-62, pp 517 (2002)
- [56] Ionica I., Montès L., Field effect and Coulomb blockade in silicon on insulator nanostructures fabricated by atomic force microscope, *Solid-State Electronics*, V 49, pp 1497 (2005)
- [57] Shikarashi J.I., Matsumoto K., Single-electron charging effects in Nb/Nb oxide-based single-electron transistors at room temperature, *Applied Physics Letters*, V 72, n 15, pp 1893 (1998)
- [58] Matsumoto K., Ishii M., Room temperature operation of a single electron transistor made by the scanning tunneling microscope nanooxidation process for the TiO_x/Ti system, *Applied Physics Letters*, V 68, pp 34 (1996)
- [59] Vettiger P., Cross G., The "Millipede"—Nanotechnology Entering Data Storage, *IEEE Transactions on nanotechnology*, V 1, n1, pp 39 (2002)
- [60] Losilla N.S., Martinez J., Large area nanoscale patterning of silicon surfaces by parallel local oxidation, *Nanotechnology*, V 20, pp 5 (2009)
- [61] Garcia R., Field-Induced Nanoscale Water Bridges and Tip-Based Oxidation Nanolithography, p. 493-528, in "Nanoscale Liquid Interfaces: Wetting, Patterning, and Force Microscopy at the Molecular Scale", T. Ondarçulu, J. P. Aimé, Taylor and Francis Group, 780 p., ISBN 978-981-4316-45-3 (2012)
- [62] Garcia R., Martinez R.V., Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies, *Chemical Society Reviews*, V 35, pp 29 (2005)

- [63] Samson B., Imagerie thermique par microscopie en champ proche à sonde fluorescente, Thèse Université Pierre et Marie Curie (2009)
- [64] Sugimoto Y., Abe M., Atom inlays performed at room temperature using atomic force microscopy, *Nature Materials*, V 4, pp 156 (2005)
- [65] Samori P., Exploring supramolecular interactions and architectures by scanning force microscopies, *Chemical Society Reviews*, V 34, pp 551 (2005)
- [66] Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, New York: John Wiley and Sons (1990)
- [67] Siles P.F., Archanjo B.S., Nanoscale lateral switchable rectifiers fabricated by local anodic oxidation, *Journal of Applied Physics*, V 110, n 024511 (2011)
- [68] Gotoh Y., Matsumoto K., Experimental and simulated results of room temperature single electron transistor formed by atomic force microscopy nano-oxidation process, *Japanese Journal of Applied Physics*, V 39, pp 2334 (2000)
- [69] Gotoh Y., Matsumoto K., Room temperature coulomb diamond characteristic of single electron transistor made by AFM nano-oxidation process, *Japanese Journal of Applied Physics*, V 41, pp 2578 (2002)
- [70] Chiu F.C, Fan S.K., Electrical characterization of tunnel insulator in metal/insulator tunnel transistors fabricated by atomic force microscope, *Applied Physics Letters*, V 87, n 243506 (2005)
- [71] Dehzangi A., Larki F., Impact of Parameter Variation in Fabrication of Nanostructure by Atomic Force Microscopy Nanolithography, *PLOS ONE*, V 8, n 6 (2013)
- [72] Martinez R.V., Martinez J., Silicon nanowire circuits fabricated by AFM oxidation nanolithography, *Nanotechnology*, V 21, n245301 (2010)
- [73] Irmer B., Kehrle M., Fabrication of Ti/TiO_x tunneling barriers by tapping mode atomic force microscopy induced local oxidation, *Applied Physics Letters*, V 71, pp 1733 (1997)
- [74] Snow E.S., Park D., Single-atom point contact devices fabricated with an atomic force microscope, *Applied Physics Letters*, V 69, pp269 (1996)

- [75] Vullers R.J.M., Ahlskog M., Mesoscopic electronic devices made by local oxidation of a titanium film covering gold islands, *Applied Physics Letters*, V 76, pp 1947 (2000)
- [76] Schmidt T., Martel R., Current-induced local oxidation of metal films: Mechanism and quantumsize effects, *Applied Physics Letters*, V 73, pp 2173 (1998)
- [77] Avouris P., Hertel T., Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication, *Applied Physics Letters*, V 71, pp 285 (1997)
- [78] Wang D., Tsau L., Nanofabrication of thin chromium film deposited on Si(100) surfaces by tip induced anodization in atomic force microscopy, *Applied Physics Letters*, V 67, pp 1295 (1995)
- [79] Gwo S., Yeh C.L., Local electric-field-induced oxidation of titanium nitride films, *Applied Physics Letters*, V 74, pp 1090 (1999)
- [80] Takemura Y., Shirakashii J.I., *Japanese Journal of Applied Physics*, V 39, pp 1292 (2000)
- [81] Huh C., Park S.J., Atomic force microscope tip-induced anodization of titanium film for nanofabrication of oxide patterns, *J. of Vac. Sci. and Technol. B*, V 18, n 1, pp 55 (2000)
- [82] Vullers R.J.M., Ahlskog M., Titanium nanostructures made by local oxidation with the atomic force microscope, *Applied Surface Science*, V 144-145, pp 584 (1999)
- [83] Calleja M., Garcia R., Nano-oxidation of silicon surfaces by noncontact atomic-force microscopy: Size dependence on voltage and pulse duration, *Applied Physics Letters*, V 76, n 23, pp 3427 (2000)
- [84] Tello M., Garcia F., Linewidth determination in local oxidation nanolithography of silicon surfaces, *Journal of Applied Physics*, V 92, pp 4075 (2002)
- [85] Sigrist M., Fuhrer A., Multiple layer local oxidation for fabricating semiconductor nanostructures, *Applied Physics Letters*, V 85, pp 3558 (2004)
- [86] Shen Z., Sun H., Improving the resolution and the uniformity of AFM tip induced oxide patterns with pulsed voltages, *Applied surface science*, V 230, pp 340 (2004)
- [87] Bae S., Han C., Atomic force microscope anodization lithography using pulsed bias voltage synchronized with resonance frequency of cantilever, *Nanotechnology*, V 16, pp 2082 (2005)

- [88] Tranvouez E., Budau P., Topographical and electrical study of contact and intermittent contact mode InP AFM lithography, *Nanotechnology*, V 17, pp 455 (2006)
- [89] Johannes M.S., Cole D.G., Velocity controlled anodization nanolithography with an atomic force microscope using Faradaic current feedback, *Applied Physics Letters*, V 90, n 103106 (2007)
- [90] Weng L., Zhang L., Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene, *Applied Physics Letters*, V 93, n 093107 (2008)
- [91] Choi Y.S., Wu X., Selective nano-patterning of graphene using a heated atomic force microscope tip, *Review of scientific Instruments*, V 85, n 045002 (2014)
- [92] Okada T., Uchida H., Fabrication of Nano-structures on NiFe film by anodization with atomic force microscope, *Journal of Magnetism*, V 11, n 3, pp 135 (2006)
- [93] Giesbers A.J.M, Zeitler U., Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope, *Solid State Communications*, V 147, pp 366 (2008)
- [94] Buyukkose S., Okur S., Local oxidation nanolithography on Hf thin films using atomic force microscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics*, V 42, pp 105302 (2009)
- [95] Pavlova A., Yankin S., Scanning probe lithography as perspective tool for hypersonic surface phononic crystal fabrication, *Abstract JNRDM Grenoble* (2013)
- [96] Archanjo B.S., Siles P.F., Characterization of metal oxide-based gas nanosensors and microsensors fabricated via local anodic oxidation using atomic force microscopy, *Advances in Materials Science and Engineering*, V 2013, Article ID 898565 (2013)
- [97] Combres Y., Propriétés du titane et de ses alliages, *Techniques de l'ingénieur*, M4 780 (2010)

Chapitre 2: Méthodologie et instrumentation

Dans le chapitre précédent nous avons abordé les grandes lignes de ce projet de thèse en évoquant le contexte de ce travail de recherche sur le composant MIM. Nous avons montré l'intérêt de tels composants basés sur cette brique élémentaire dans le monde de la nanoélectronique et exposé les différents mécanismes de transport au sein de ce composant. Nous avons aussi évoqué la technique utilisée pour la réalisation de ce composant, l'anodisation localisée par AFM dans notre cas et mis en avant les avantages d'une telle technique. Dans cette partie, nous allons maintenant aborder tous les procédés techniques et outils mis en œuvre dans l'accomplissement de ce travail de recherche autour des composants MIM. Ce chapitre se découpera selon le plan suivant :

- Présentation des procédés et des équipements de lithographie et de dépôt de couches minces utilisés pour réaliser les motifs de base qui serviront à l'anodisation AFM pour la réalisation de MIMs.
- Présentation du matériel de caractérisation électrique que nous avons utilisé ainsi que les différentes méthodes de mesure mises en place. Nous reviendrons dans cette partie sur les différentes techniques de mesures électriques mises en jeu dans la caractérisation des composants MIM et des couches « pleine plaque ».
- Description de l'outil AFM relevant de la microscopie en champ proche, c'est grâce à cet appareil que nous allons pouvoir oxyder les couches métalliques. Cette description comprendra deux parties, l'une sur le microscope à effet tunnel et l'autre sur le microscope

à force atomique. Dans cette dernière partie nous évoquerons les différents modes de fonctionnement de l'AFM.

- Présentation des techniques de microscopie électronique qui ont été mises en œuvre à la SERMA de Grenoble pour caractériser morphologiquement et structuellement les composants. Elle se découpera en deux parties, d'une part la microscopie électronique en transmission et d'autre part les différents types d'analyses par spectroscopie.

2.1 Procédés de lithographie et de dépôt de couche minces

Le but de ce travail de recherche est d'oxyder des couches minces de métal pour la réalisation de composants microélectroniques. Pour arriver à cela nous devons tout d'abord réaliser la base de ces composants électroniques, c'est-à-dire le microfil de métal que l'on oxydera dans sa largeur pour réaliser une MIM. Ce microfil de métal pourra être intégré dans différents motifs et comprendre plusieurs électrodes pour les différentes mesures électriques comme cela sera détaillé dans le Chapitre 3. Pour parvenir à ce résultat nous allons donc utiliser un procédé de lithographie standard. Dans un premier temps le composant de base est réalisé par lithographie et procédé lift-off. Eventuellement, nous déposerons une deuxième couche métallique sur les électrodes pour en améliorer le contact lors des mesures électriques. Cette partie de ce second chapitre s'articulera donc de ces technologies mises en œuvre à L'INL.

2.1.1 Lithographie optique

En microélectronique, lorsque l'on veut transmettre un motif sur un wafer de silicium, l'une des techniques les plus couramment utilisée est la lithographie optique UV. C'est une technique de type pochoir. Le but est d'éclairer à l'aide d'une lampe UV la résine photosensible préalablement déposée sur l'échantillon à des endroits particuliers. Tout d'abord, la résine est déposée sur la surface du wafer de silicium oxydé (520 nm). Un promoteur d'adhérence est utilisé, qui permet à la résine de mieux accrocher à la surface. Le promoteur puis la résine sont étalés avec une tournette. L'épaisseur de résine est alors très homogène.

La résine est ensuite insolée grâce à la machine de lithographie, le but étant de transmettre la forme du motif sur la résine, à travers un masque chrome-verre qui représente le motif comme montré sur la Figure 2.1 et qui est mis en contact avec la résine. Lors de l'insolation, le masque couvre ou laisse à découvert certaines zones de l'échantillon suivant que la lumière rencontre une partie opaque du masque (chrome) qui va absorber la longueur d'onde utilisée ou une région transparente qui la laisse passer (verre). Les régions se transforment alors chimiquement et permettent, lors du développement de l'échantillon, de lui résister ou non, dévoilant ainsi le motif initialement présent sur le masque.

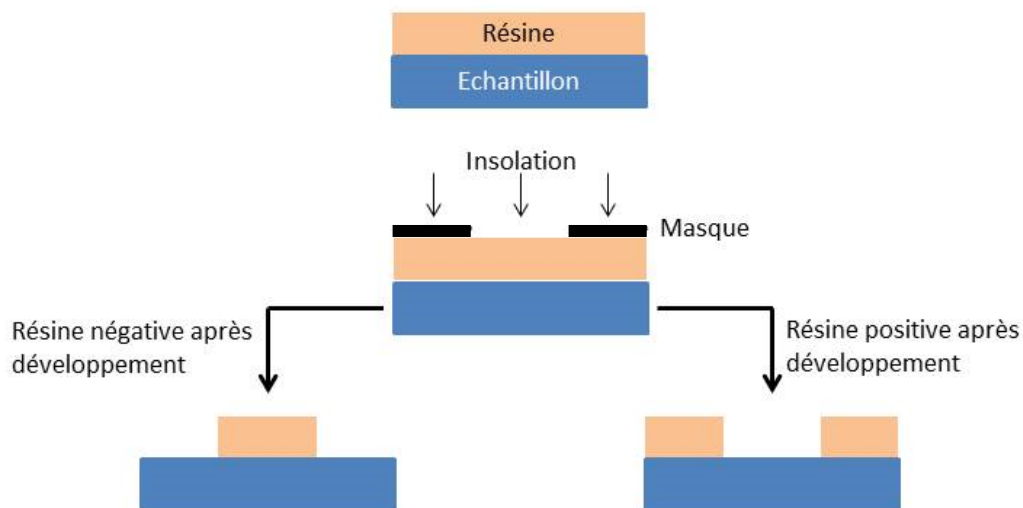


Figure 2.1 : Schéma d'un processus basique de photolithographie pour une résine négative et positive

Dans le cas d'une résine positive, la région insolée est dissoute lors du développement tandis que dans le cas d'une résine négative ce sont seulement les régions insolées qui résistent au développement. La résine en général se compose de trois éléments, un polymère qui lui donne ses propriétés mécaniques, un élément photo actif qui va inhiber sa dissolution et un solvant. Dans le cas des résines négatives, la transformation chimique opérée par l'insolation va augmenter le poids moléculaire de cette dernière en créant des liaisons entre les polymères, et ainsi diminuer la solubilité de la résine, c'est le phénomène de « Cross-linking ». A l'inverse dans les résines positives l'insolation va casser les liaisons dans le polymère et donc diminuer le poids moléculaire, engendrant ainsi une augmentation de la solubilité de la résine. De plus, la nature des résines utilisées va jouer un rôle important sur la résolution possible de la lithographie.

Afin de pouvoir transférer des motifs de plus en plus petits, de nombreuses avancées ont été faites en photolithographie, et notamment sur le spectre de la lumière émise utilisée pour l'insolation. Le

masque servant avant tout de pochoir pour la lumière, pour atteindre des résolutions importantes il faut donc faire attention au type de lumière émise et notamment à sa longueur d'onde. Effectivement, plus le masque va représenter des motifs extrêmement fins, plus ceux-ci risquent de faire diffracter la lumière de la lampe et ainsi transférer une image faussée du circuit voulu sur la surface de l'échantillon, la résolution en lithographie peut d'ailleurs s'exprimer de la façon suivante (1) [1] :

$$Résolution = k \frac{\lambda}{ON} \quad (1)$$

Où k est une constante sans dimension représentant un critère de résolution dépendant du procédé de lithographie utilisé. Dans un cas plus général, si l'on prend $k=1.22$ nous retombons sur le critère de Rayleigh, ce dernier indique la limite de résolution pour discerner deux objets. λ est la longueur d'onde de la lumière émise (en m) et ON l'ouverture numérique, qui caractérise l'angle d'ouverture avec lequel un système peut émettre ou recevoir de la lumière, c'est une valeur sans dimension dont la formule est la suivante (2) :

$$ON = n \sin \theta \quad (2)$$

Avec n l'indice de réfraction du milieu et θ le demi-angle d'émission ou de réception de la lumière de notre système. C'est pourquoi en photolithographie la lampe et les optiques utilisées sont importantes pour permettre l'émission d'une lumière avec la longueur d'onde la plus faible possible. Il existe aussi d'autres méthodes pour jouer sur la résolution et la qualité des formes transférées, on peut observer certaines d'entre elles sur la Figure 2.2.

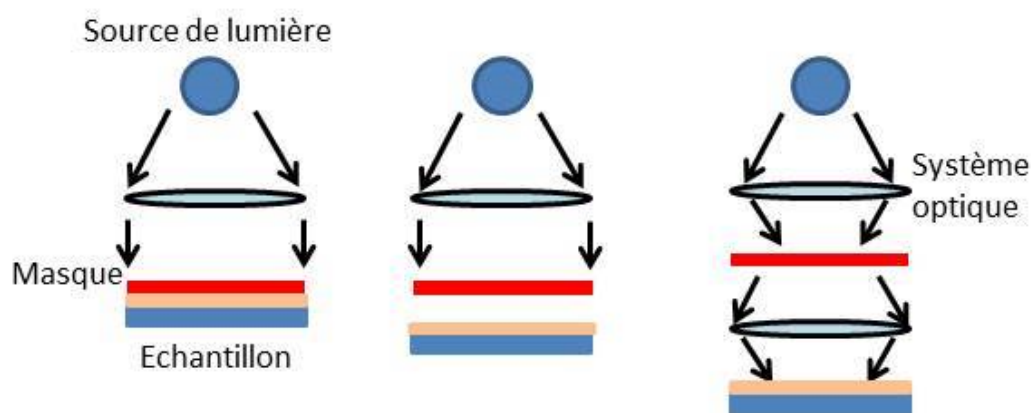


Figure 2.2 : De gauche à droite nous avons les trois types d'insolation possibles pour la photolithographie, le contact, la proximité ou la projection.

Dans ces méthodes le masque et l'échantillon sont soit mis en contact, soit séparés, soit un système optique est intercalé entre le masque et l'échantillon afin d'obtenir un rapport de forme supérieur et ainsi réaliser des structures plus fines avec un masque plus grossier.

En ce moment, c'est la technologie laser à fluor argon est une des plus utilisées [2], en effet elle permet d'obtenir une longueur d'onde de 193 nm afin de réaliser des motifs de l'ordre de la vingtaine de nanomètres. Elle a d'ailleurs été utilisée pour réaliser la dernière gamme de microprocesseur Skylake d'Intel gravé en 14nm [3]. Toutefois, cette technique de lithographie montre ses limites, à la fois en terme de résolution possible vis-à-vis des prochains nœuds technologiques mais aussi en terme de coûts. C'est pour cette raison que les géants de l'industrie de la microélectronique, afin de préparer le terrain pour le prochain nœud 10nm, ont dû travailler sur d'autres procédés.

IBM par exemple explore la lithographie plasmonique qui se base sur l'utilisation d'électrons libres à la surface d'un métal. Ceux-ci vont osciller sous exposition lumineuse et ainsi générer un rayon lumineux de longueur d'onde bien plus courte [4]. Les autres géants comme Samsung, Toshiba, TSMC et Intel se sont eux tourné vers la lithographie par ultraviolet extrême permettant théoriquement de descendre à des longueurs d'ondes proche de la dizaine de nanomètres. Cette technique est connue depuis quelques temps maintenant mais elle avait toujours été mise de côté à cause de ses temps de développements trop longs [5]. Enfin des technologies alternatives existent comme le nanoimprint [6].

Dans notre cas, au laboratoire INL, nous utiliserons une machine de lithographie EVG 620 avec aligneur double face [7] dont une photo est présentée en Figure 2.3.

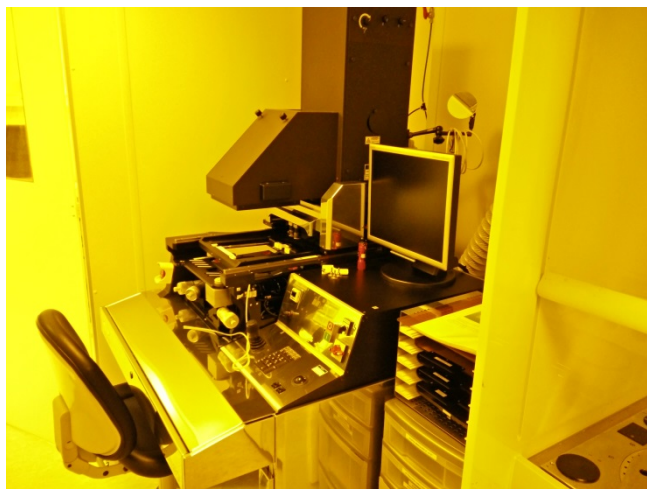


Figure 2.3 : Photo de la machine de lithographie EVG 620 de l'INL (site INSA)

Ses caractéristiques sont listées ci-dessous:

- Taille des masques : 3, 4 ou 5 pouces.
- Substrats : 2, 3 ou 4 pouces.
- Puissance de la lampe : $13\text{mW}/\text{cm}^2$
- Mode d'exposition : En dose de lumière ou énergie constante.
- Type de plaquage (distance masque-échantillon): proximité, soft contact, hard contact (pression appliquée) ou vacuum contact (ou chambre à vide)

Cet appareil de lithographie permet donc une variété de procédés conséquente, le fait qu'il soit double face permet aussi la réalisation de MEMs (MicroElectroMechanical Systems).

2.1.2 Dépôt et lift-off

Il existe plusieurs façons de procéder afin d'obtenir des composants microélectronique avec un procédé de lithographie :

- En effet, nous pouvons déposer la couche métallique puis réaliser la lithographie optique pour finalement graver la couche de métal qui n'est pas protégée par la résine. Les zones protégées par la résine ne sont pas gravées. La forme du motif est obtenue après gravure et dissolution de la résine.
- Nous pouvons aussi réaliser le procédé de lithographie optique d'abord puis déposer la couche métallique et réaliser un lift-off, c'est-à-dire que l'on va venir dissoudre la résine qui se trouve sous le métal. Le métal présent sur les zones de résine est enlevé en même temps que la résine et on obtient ainsi la forme du motif voulue (Figure 2.4).



Figure 2.4 : Processus de lithographie suivi d'un lift-off

Nous avons donc une méthode de dépôt anisotrope afin d'éviter la présence d'un bord de métal non souhaité sur la couche de métal après lift-off. En effet un dépôt isotrope (ou conforme) dépose une couche de métal d'une épaisseur identique en tout point de la surface, c'est à dire qu'elle épouse parfaitement la structure sur laquelle cette couche est déposée. Quant au dépôt anisotrope (ou non conforme), celui-ci est dépendant d'une direction donnée, généralement l'axe vertical. Ainsi une couche de métal d'épaisseur identique est déposée seulement sur l'axe vertical empêchant ainsi lors du lift-off d'obtenir des bords relevés (Figure 2.5). C'est pourquoi nous avons travaillé avec une méthode simple de dépôt de métal, l'évaporation assistée par canon à électrons. La méthode d'évaporation, est généralement utilisée dans le cas de métallisation, de dépôt d'électrode ou de couche mince réfractaire (matériau présentant une bonne résistance à la chaleur). Une photo du bâti d'évaporation Edwards utilisé est montrée en Figure 2.6.

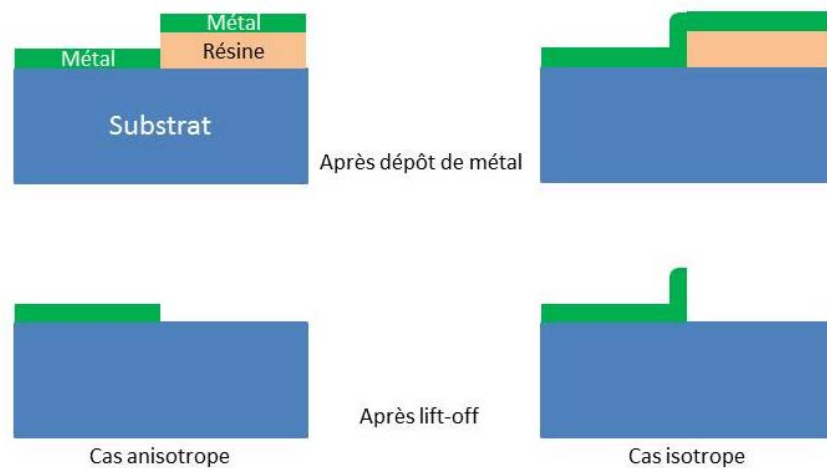


Figure 2.5 : Comparaison d'un lift-off dans le cas d'un dépôt anisotrope et isotrope

Le principe de l'évaporation est de chauffer par effet Joule un matériau qui se trouve placé dans un creuset pour l'évaporer et ainsi le déposer sur le substrat. Tout le système étant placé dans un bâti afin de pouvoir travailler à des pressions très faibles pour éviter une contamination par des substances parasites. La vitesse du dépôt est contrôlée par une balance à quartz dont la fréquence de résonance va se décaler lorsque le métal se dépose dessus. L'homogénéité du dépôt quant à elle est régulée en faisant tourner le porte substrat lors du processus de dépôt.

Dans notre cas nous avons travaillé avec deux évaporateurs, un Edwards et un Alcatel, ils sont relativement similaires à ceci près que l'Alcatel possède un sas pour l'introduction des échantillons, permettant de garder l'appareil constamment sous vide. La particularité de ces évaporateurs est

d'utiliser un canon à électrons, cette différence va principalement jouer sur la façon dont on chauffe le matériau. Dans le cas du canon à électron c'est un filament qui va être chauffé pour créer un flux d'électron par effet thermoélectrique, ces électrons vont être concentrés sur le creuset grâce à un aimant de focalisation, ce qui permet un échauffement très localisé sans pertes d'énergie (Figure 2.7).

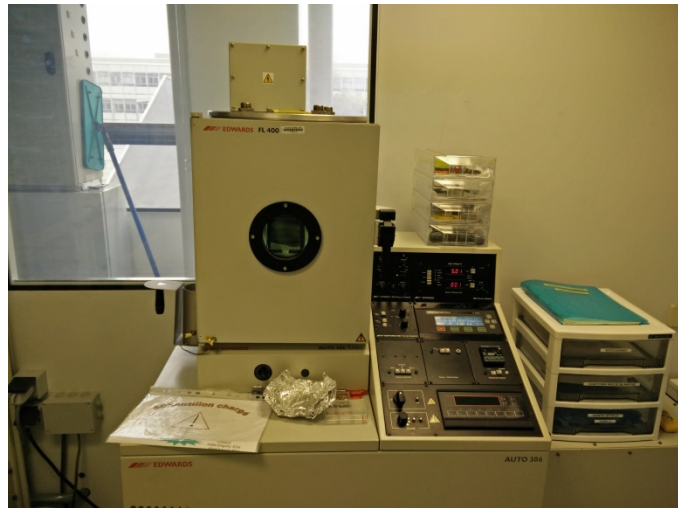


Figure 2.6 : Photo du bâti d'évaporation Edwards assisté par électrons de l'INL (site INSA)

C'est une technique très simple à utiliser et à mettre en place et parfaitement adapté aux dépôts de couches minces et d'électrodes métalliques.

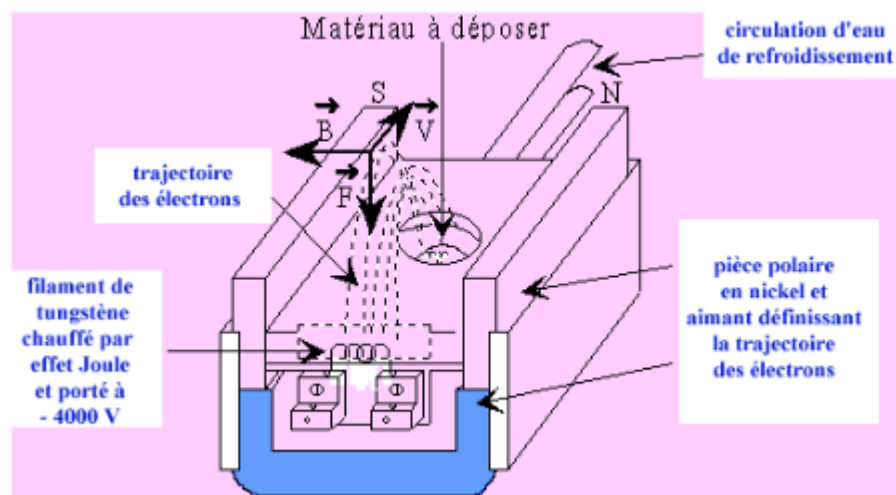


Figure 2.7 : Schéma du principe de fonctionnement du canon à électron [8]

2.2 Caractérisation électrique

Nous allons décrire dans cette partie les méthodes et bancs de mesure utilisés dans ce projet de recherche concernant la caractérisation électrique.



Figure 2.8 : Station de mesure à l'ambiante quatre pointes

Dans un premier temps, nous avons utilisé un banc de mesure quatre pointes permettant des caractérisations sous atmosphère ambiante (Figure 2.8). Cette station possède une visée optique pour se repérer sur l'échantillon et quatre manipulateurs permettant d'opérer une mesure électrique avec quatre pointes. Le tout est relié à un appareil de mesure Keithley 4200 qui permet de programmer les rampes de mesures et visionner les courbes. Cet appareil est un analyseur paramétrique, il possède plusieurs SMU (Source Measure Units) sur lesquelles nous pouvons brancher des préamplificateurs. Ils permettent de réaliser des mesures DC tout en agissant comme une source. Sa gamme de mesure en courant va de 0.1fA à 1A tandis que sa gamme de mesure en tension va de 1μV à 210V [9].

Dans notre travail de caractérisation, nous nous sommes principalement concentrés sur des courbes de type courant-tension. L'utilisation d'une station quatre pointes va donc être utile pour les deux méthodes de caractérisation que nous allons utiliser.

Dans un premier temps, nous travaillons sur « pleine plaque », la couche mince de titane étant déposée sur un wafer de silicium oxydé. Pour caractériser ces couches et notamment leur évolution dans le temps, nous avons fait des mesures de résistivité sur ces plaques à l'aide de la méthode Van der Pauw [10]. C'est une méthode qui a été élaborée dans le but de mesurer l'effet Hall sur un échantillon massif, mais elle peut aussi être utilisée dans le cas de mesure de résistivité.

L'application de cette méthode nécessite quatre points de mesures sur l'échantillon. Sur le quadrilatère ainsi formé par les points de mesure (Figure 2.9), nous imposons un courant sur l'un de ses côté et récupérons une tension sur le côté opposé. De cette manière nous allons pouvoir récupérer une valeur de résistance correspondant à un couple de côtés. Le but va être maintenant d'imposer un courant sur chaque côté restant du quadrilatère et récupérer la valeur de résistance associée aux couples de côtés. Après cela nous allons réduire ces quatre résistances à deux seulement (R_1 et R_2), en effet les résistances issus des couples (I_{12} , V_{34}) et (I_{34} , V_{12}), par exemple, vont être moyennés pour prendre en compte la symétrie du quadrilatère.

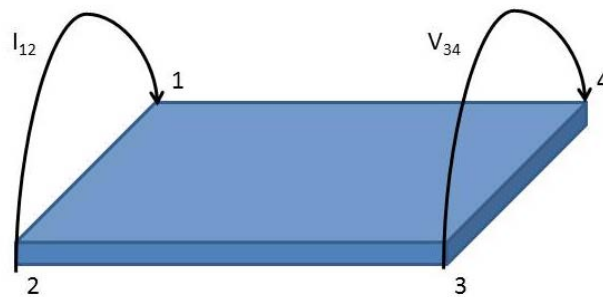


Figure 2.9 : Schéma de mesure Van der Pauw

C'est à partir de ces deux résistances restantes que Van der Pauw a établi la relation suivante (3) :

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_1\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_2\right) = 1 \quad (3)$$

Avec d l'épaisseur de la couche de métal (en m) et ρ la résistivité (en $\Omega.m$). La résolution de cette équation permet de récupérer l'expression de la résistivité (4) :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f \quad (4)$$

Où f est un facteur sans dimension qui va dépendre du ratio des résistances R_1 et R_2 . Le ratio de ces deux résistances doit être pris de sorte qu'il soit supérieur ou égal à 1. Lorsque ce dernier est calculé, on peut alors se référer à la valeur de f correspondante donné par le graphique de la Figure 2.10 ci-dessous. Ce facteur permet de prendre en compte la symétrie du quadrilatère que nous formons avec les pointes lors d'une mesure Van der Pauw. Cette méthode, comparé aux mesures de résistivité quatre pointes classiques permet de travailler sur tout type d'épaisseur et de géométrie.

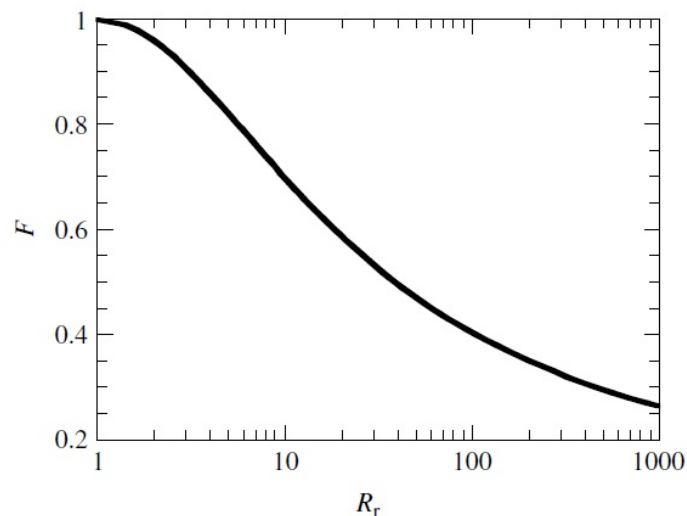


Figure 2.10 : Facteur f en fonction du ratio des résistances R_r [11]

La deuxième partie de la caractérisation électrique va se porter sur les composants MIMs fabriqués. Cette caractérisation se présentera sous la forme d'une mesure quatre pointes sur le dipôle MIM en utilisant la méthode TLM (pour Transfer Length Method). Celle-ci nous permettra de réaliser des caractéristique $I(V)$ tout en s'affranchissant des résistances indésirables. En effet, dans ce composant il existe plusieurs résistances, la résistance du fil métallique qui relie électrodes et MIM, la résistance de contact des pointes de mesure sur la surface et éventuellement la résistance d'interface si le dispositif a été réalisé en plusieurs phases. Une tension est appliquée sur les bornes extérieures du composant qui impose un courant dans la MIM. Puis, une mesure de tension est réalisée au plus proche de la MIM afin de s'affranchir des résistances indésirables, permettant ainsi la mesure précise de la résistance de notre composant et donc de sa caractéristique $I(V)$.

En plus de cette station de mesure quatre pointes, nous avons aussi utilisé un banc de mesure cryogénique, afin de réaliser des caractéristiques $I(V)$ à différentes températures. Ce dernier permet aussi de faire des mesures sous vide de notre échantillon, le froid est apporté par une bonbonne d'azote et permet donc de descendre aux alentours de 80K. Une photo de ce banc de mesure est montrée sur la Figure 2.11. Sur l'image nous pouvons voir sur la gauche l'arrivée de deux tubes, le gros tube ondulé permet de faire le vide à l'aide d'une pompe dans la chambre de mesure du banc, le deuxième un peu plus fin en dessous permet l'arrivée de l'azote dans la chambre thermique. La visualisation se fait par caméra et les pointes sont à nouveau reliées à un appareil de mesure Keithley 4200 cs.

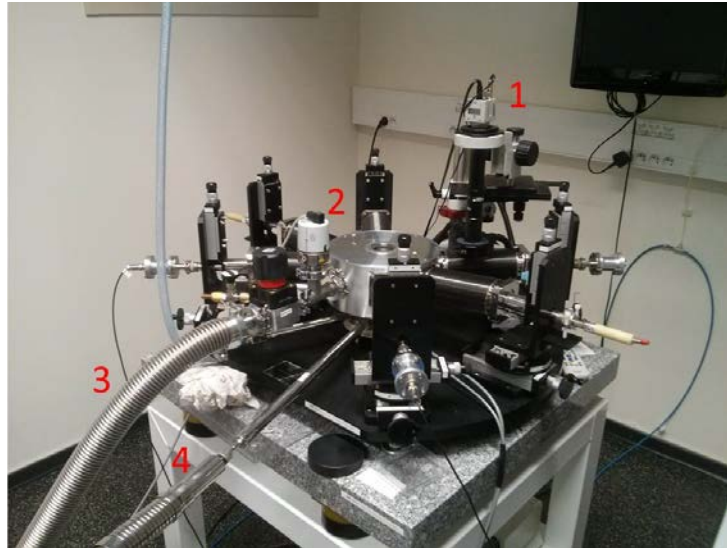


Figure 2.11 : Banc de mesure cryogénique avec visée par caméra (1), chambre de mesure sous vide (2), arrivée de la pompe (3) et arrivée d’azote (4).

En plus de cet appareil de mesure sous vide nous avons eu à utiliser un banc de mesure dynamique. En effet nous avons voulu réaliser des stress $I(V)$ à 1kHz sur les composants sous atmosphère ambiante. C’est pourquoi nous avons utilisé le banc suivant, visible sur la Figure 2.12. Ci-dessous un listing du matériel utilisé pour ce banc :

- 1 : Synthétiseur multifonction 50MHz de la gamme Wave Factory de chez NF [12].
- 2 : Amplificateur de tension HT rapide à $\pm 100V$ avec une impédance de sortie de 500Ω réalisé à l’INSA.
- 3 : Matrice Keithley 708A possédant une carte matricielle bas courant 7174A, cette gamme d’unité centrale a maintenant été remplacé par les 708B [13].
- 4 : Plateforme de mesure Suss Microtech, probe shield technology. La table anti vibration est une VIT 801.
- 5 : Amplificateur programmable de courant Keithley 428-PROG avec un gain ajustable de $10^3V/A$ à $10^{11}V/A$ [14].
- 6 : Oscilloscope Integra 40 de chez Nicolet Technologies de bande passante 5MHz.

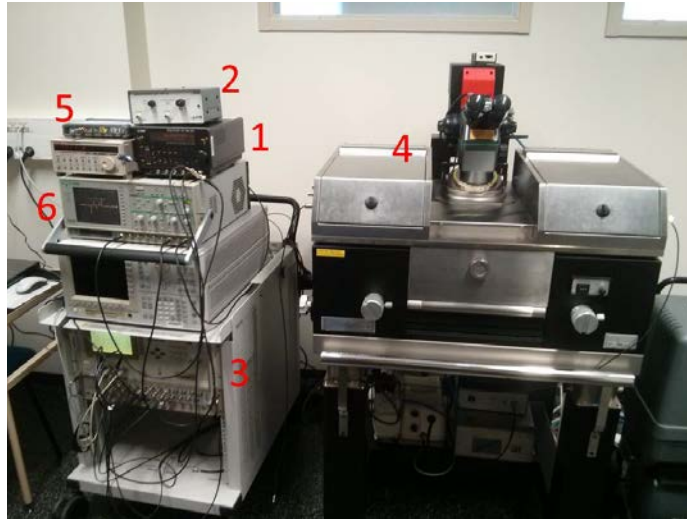


Figure 2.12 : Banc de mesure dynamiques avec un générateur de signal (1), un amplificateur de tension (2), une matrice (3), la chambre contenant l'échantillon et les pointes (4), un convertisseur courant tension (5) et un oscilloscope (6)

Le but de cette mesure est de réaliser des $I(V)$ statiques sur un laps de temps très court (Figure 2.13). Pour cela nous utiliserons donc un générateur de signaux qui va générer une rampe de tension, ce signal sera amplifié puis envoyé dans une matrice afin d'être reconduit sur l'échantillon qui se trouve dans une station de mesure avec visée optique. De l'échantillon nous récupérerons le courant le traversant que nous convertirons en tension, en effet c'est la mesure de courant qui est limitante pour des mesures rapides, c'est pourquoi il nous faut convertir et amplifier les tensions résultantes. Ce signal va à nouveau passer par la matrice qui va le renvoyer en plus du signal provenant du générateur sur un oscilloscope, permettant ainsi la visualisation des signaux sur des échelles de temps très courtes (de l'ordre de la milliseconde). Les données de mesures seront récupérées depuis l'oscilloscope grâce à un ordinateur branché à ce dernier. Cette installation nous permet donc de réaliser des mesures courant-tension dans un laps de temps de l'ordre de la milliseconde. Les mesures effectuées sur cet instrument seront par contre exclusivement deux pointes.

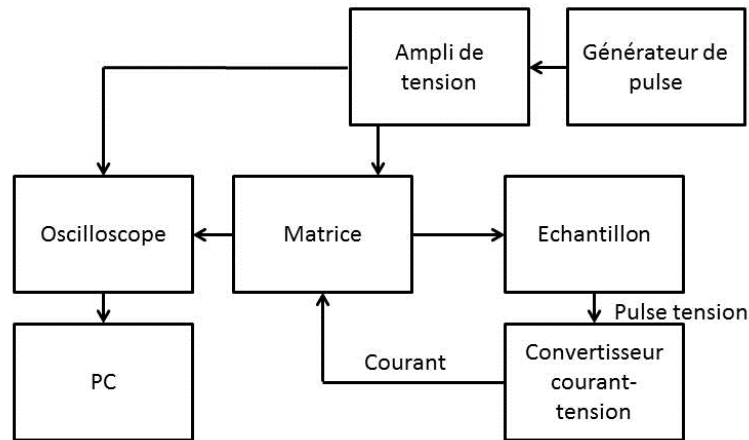


Figure 2.13 : Schéma de fonctionnement des mesures rapides

2.3 La microscopie en champ proche

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons abordé la méthode utilisée pour la réalisation des composants nanoélectroniques métalliques, qui est l'anodisation localisée par microscopie à force atomique. Nous avons évoqué différents travaux mis en œuvre grâce à cette technique, nous allons maintenant nous pencher plus précisément sur les outils permettant l'anodisation (AFM, STM). Tous ces microscopes ont pour point commun de fonctionner en champ proche. Le champ proche est une technique de microscopie où l'on va se placer au plus proche de l'échantillon à mesurer. Contrairement à la microscopie optique qui reste limitée par le critère de diffraction de Rayleigh vu précédemment, il existe des techniques optiques en champ proche comme le scanning near-field optical microscopy (SNOM) [15].

Pour des longueurs d'ondes de l'ordre du visible, allant de 400 à 700nm, la résolution spatiale atteignable est de l'ordre de 200nm. Il existe toutefois un moyen de réduire la longueur d'onde en utilisant la microscopie électronique, mais nous en parlerons plus en détails dans la partie suivante de ce chapitre. Outre cette méthode électronique, l'autre moyen consiste à utiliser la microscopie en champ proche, c'est à dire déplacer une pointe extrêmement fine sur la surface d'un échantillon afin de le cartographier (ou autre), pointe qui servira d'ailleurs à venir oxyder le métal dans le cas de l'anodisation. Dans les sous-parties suivantes nous allons présenter l'un des premiers microscopes utilisés dans la microscopie en champ proche, le STM (Microscope à Effet Tunnel ou Scanning Tunneling Microscope), certains travaux d'anodisation ont d'ailleurs été réalisés avec cet outil. Puis nous parlerons de l'autre

type de microscope très utilisé en champ proche et dont les utilisations ont été très nombreuses dans le cas de l'anodisation, c'est l'AFM (Microscope à Force Atomique).

2.3.1 Principe du microscope à effet tunnel

Ce microscope fut inventé par des chercheurs d'IBM en 1982, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer [16], pour ces travaux ils recevront un prix Nobel en 1986. Ce microscope est équipé d'une pointe et d'un scanner piézoélectrique permettant d'approcher cette dernière au plus proche de la surface de façon très contrôlée. C'est pourquoi il est l'un des tous premiers représentants de la microscopie en champ proche. Le schéma de fonctionnement de ce microscope est résumé sur la Figure 2.14.

La pointe du microscope est composée de tungstène et lorsque l'on approche celle-ci de la surface, un courant apparaît entre la pointe et la surface par effet tunnel. En effet, les électrons libres de la surface à observer vont pouvoir former un courant entre la pointe et la surface si celle-ci se retrouve assez proche de la pointe. Ce courant décroît exponentiellement avec la distance entre la pointe et la surface c'est pourquoi il est nécessaire de garder un bon contrôle de la position de la pointe STM par rapport à la surface pour être capable de garder une valeur de courant tunnel constante, correspondant alors à une distance pointe-surface bien précise.

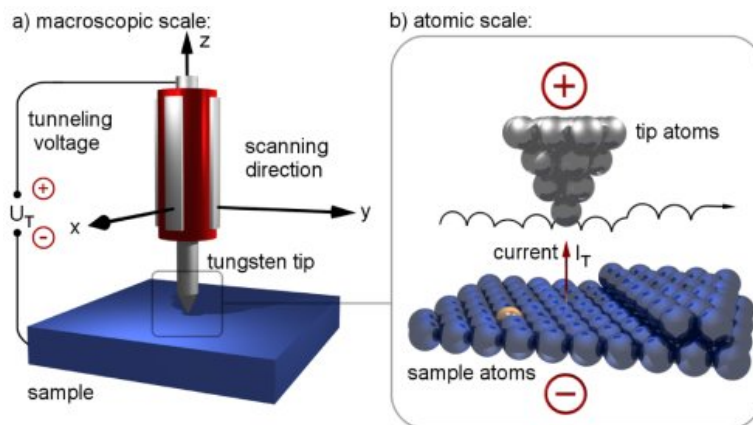


Figure 2.14 : Schéma de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel [17]

C'est donc grâce à cette propriété que fonctionne la boucle de régulation sur la hauteur de la pointe. Le but est de déplacer la pointe le long de l'échantillon tout en gardant la même valeur de courant tunnel. La boucle de rétroaction va donc fonctionner de la manière suivante. La pointe se place à une certaine distance de la surface correspondant à un certain courant tunnel. Puis celle-ci se déplace le

long de la surface. Les changements de morphologie de la surface entraînent une variation de la distance pointe-surface, résultant en une variation du courant mesuré. Grâce à cette information et à la boucle de rétroaction la pointe va se replacer à une hauteur correspondant au courant de départ. Cette méthode reste donc dépendante de l'existence d'un courant tunnel entre surface et pointe et de son intensité, en effet si ce dernier n'est pas assez important la cartographie de la surface ne sera pas précise. Ce type de microscopie se limite donc à l'étude de matériaux conducteurs.

2.3.2 Principe du microscope à force atomique

Le microscope à effet tunnel ne pouvant être utilisé que pour des matériaux conducteurs, il a donc fallu trouver une autre méthode pour cartographier n'importe quel type d'échantillon. C'est pourquoi la même équipe de chercheurs a inventé le Microscope à Force Atomique [18].

Dans le cas du STM nous avons vu que la rétroaction se faisait sur le courant tunnel induit entre la pointe de tungstène et la surface, dans le cas de l'AFM, comme son nom l'indique ce sont les forces entre atomes qui vont être mises en jeu. De la même façon qu'un STM la pointe AFM est approchée de la surface à imager grâce à un mécanisme de scanner piézoélectrique, il va donc s'ensuivre l'apparition de plusieurs contributions attractives et répulsives entre la pointe et la surface Figure 2.15.

Sur cette image nous pouvons voir les différentes forces qui apparaissent entre la pointe et la surface. Etant donné que les mesures à l'AFM se déroulent à des distances très faibles de la surface, les forces principales seront surtout les forces de Van der Waals qui sont attractives. Les forces de tension de surface correspondent à l'interaction entre la pointe et une couche d'eau présente sur la surface dans le cas d'un engagement sous air ambiant. Pour finir, les forces coulombiennes, qui sont répulsives, apparaissent si la pointe est en contact avec la surface.

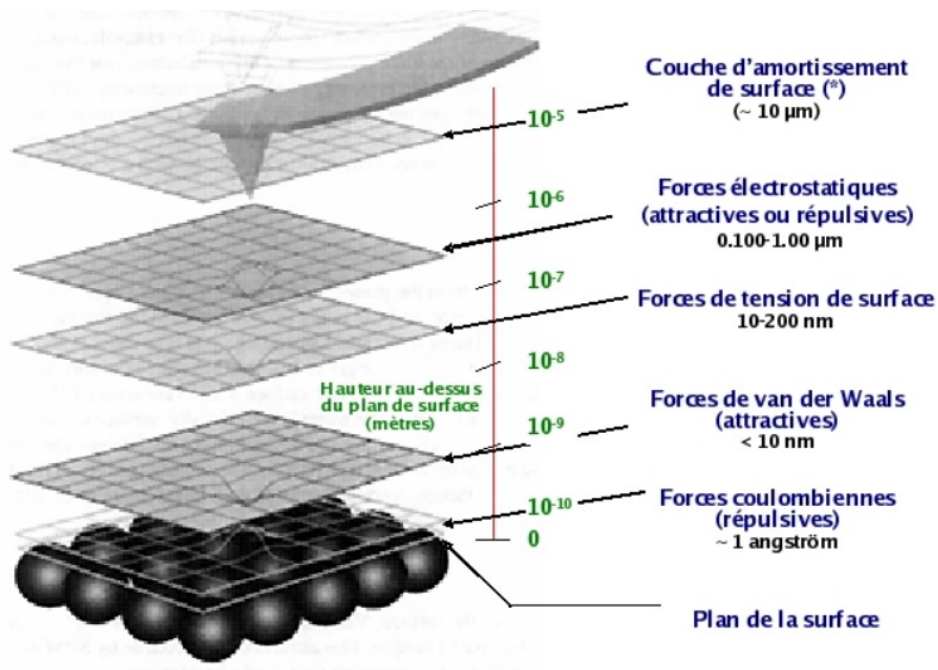


Figure 2.15 : Résumé des forces attractives/répulsives mises en présence lors de l'approche d'une pointe AFM sur la surface sous air ambiant [19].

Ces différentes forces vont donc avoir pour effet de venir courber la pointe du levier AFM. Comme on peut le voir sur la Figure 2.16, une sonde AFM se compose d'une partie plate qui correspond au levier de la sonde, et au bout de cette dernière nous pouvons trouver un monticule plus ou moins fin correspondant à la pointe AFM qui va approcher la surface. C'est en attirant cette pointe grâce aux forces mentionnées ci-dessus que le levier de la sonde va être défléchi.

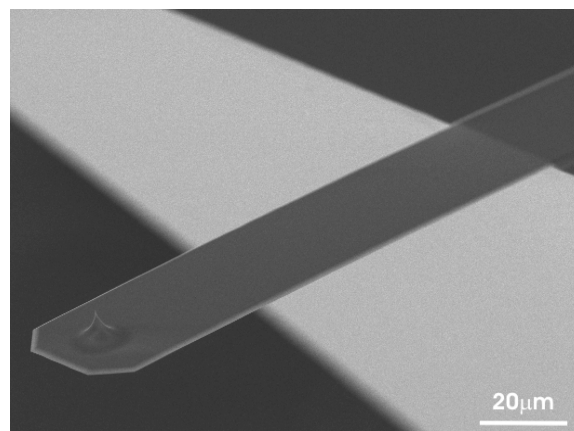


Figure 2.16 : Vue au MEB d'une sonde AFM [20]

La déflexion du levier est mesurée par un système optique composé d'un laser et d'une photodiode. Le laser est envoyé sur l'arrière du levier, au niveau de la pointe afin de mesurer la déflexion du levier sur la photodiode à 4 quadrant (Figure 2.17). Le but de cette mise en place est d'appliquer une rétroaction sur la déflexion. En effet, quand la pointe va venir rencontrer différents obstacles sur la surface et donc changer la déflexion du levier nous allons pouvoir replacer ce dernier avec la déflexion initiale. Ce qui va donc permettre d'imager la surface en reliant déflexion et déplacement à la verticale de la pointe.

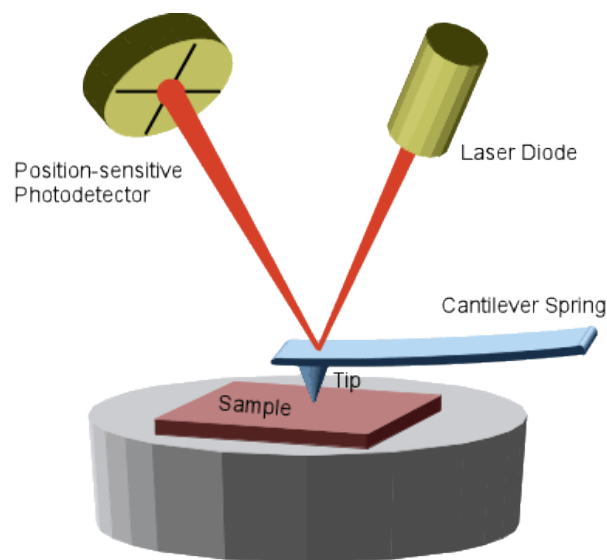


Figure 2.17 : Principe de détection de la déflexion du levier [21]

L'intérêt de ce dispositif est donc de pouvoir cartographier, sous vide ou sous atmosphère ambiante, une surface quelles que soient ses propriétés. Il existe toutefois plusieurs façons de scanner une surface, le mode contact, semi-contact (tapping) ou non contact.

2.3.2.1 Mode Contact

Le mode contact, comme son nom l'indique consiste à approcher la pointe suffisamment près de la surface pour que la pointe soit en contact avec la surface. Il faut maintenir la pointe en contact avec la surface car ce sont les contributions répulsives qui vont être majoritaires dans ce mode d'imagerie, en effet les forces coulombiennes sont les plus présentes au niveau de la surface. La force appliquée sur la surface pour rester en contact va alors dépendre de la raideur de la sonde, celle-ci allant de 0.01 N/m à 40 N/m. Cette méthode propose généralement de bonnes résolution et une mise en place facile mais elle n'est pas exempte de défauts. En effet ce mode va généralement dégrader les pointes très vite, de

plus, si les surfaces sont ductiles ou très fragiles comme les polymères ou les échantillons biologiques alors il y a risque de détériorer l'échantillon. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'employer des modes plus doux de l'AFM pour ces échantillons.

2.3.2.2 Mode Non-contact

Dans le mode non contact cette fois-ci la pointe n'est jamais posée sur la surface, cette dernière reste aussi proche que possible de la surface néanmoins, à la manière d'un STM. Les forces mises en jeu dans ce mode d'imagerie sont principalement les forces attractives. De plus, cette fois-ci nous n'observons plus la déflexion du levier mais sa vibration mécanique. En effet, dans ce mode le levier de la sonde vibre à sa fréquence de résonance à une amplitude donnée, et ce sont les forces attractives qui modifient la fréquence des oscillations en la décalant, engendrant ainsi une variation d'amplitude des oscillations. C'est donc en appliquant une rétroaction sur le décalage en fréquence que l'on va pouvoir cartographier la surface. Le mode non-contact ou nc-AFM [22] permet donc l'observation de surface mais il souffre notamment de nombreux problèmes de bruit et va donc principalement être utilisé sous vide. Des travaux cherchant à réduire cette limitation en créant des AFM haute fréquence sont en cours [23].

2.3.2.3 Mode Semi-contact ou Tapping

Ce mode est donc un compromis entre contact et non-contact, il utilise de la même façon que le mode précédent l'oscillation du levier, mais cette fois-ci la rétroaction va s'opérer sur l'amplitude ou la fréquence des oscillations car la pointe touche la surface à chaque cycle ce qui entraîne un amortissement de la vibration. Ce mode est intéressant car il associe la bonne résolution du mode contact à la bonne préservation de l'échantillon et des pointes du mode non-contact.

Le mode non-contact étant principalement utilisé sous vide nous avons donc privilégié l'utilisation des modes contact et tapping pour nos expériences sur l'anodisation AFM. Il a cependant été utilisé pour réaliser des expériences d'anodisation [24] par l'équipe de R. Garcia. Cela demande toutefois un protocole bien particulier et la possibilité de couper l'asservissement de la pointe lors des expériences.

2.3.2.4 Utilisation de l'AFM

Nous avons donc vu précédemment les propriétés de l'AFM et sa souplesse dans son utilisation, en effet de nombreuses techniques dérivées ont pu voir le jour grâce à la flexibilité de la mesure AFM. De plus, l'utilisation de pointes très variées avec différents revêtements permet de nombreux types de caractérisations différentes. Nous allons donc aborder dans ce sous-paragraphe une partie des différentes techniques de caractérisations utilisant l'AFM en plus de ses possibilités à oxyder une surface ou à la cartographier :

- Le Tunneling AFM (TUNA) [25] permet d'étudier les courants de fuite dans certains échantillons avec des couches d'oxyde mince en venant poser la pointe en mode contact sur un échantillon et mesurer le courant qui la traverse.
- La microscopie à force magnétique (MFM) permet de reconstruire une image de la structure magnétique d'une surface en magnétisant la pointe et ainsi, en observant les variations de la force du couplage magnétique entre la surface et la pointe. Cette technique est utilisée principalement en mode non-contact [26].
- La microscopie à force électrostatique (EFM) se base sur la répulsion/l'attraction des forces électrostatiques (Figure 2.12). Etant une force à longue distance cette méthode requiert l'utilisation du mode non-contact [27].
- La scanning spreading resistance microscopy (SSRM) [28] est une mesure locale de résistance de la surface. Elle s'opère de la même façon que le TUNA en mode contact en faisant passer un courant à travers la pointe et l'échantillon. Elle permet d'avoir des gammes de courant beaucoup plus importantes que le TUNA mais elle entraîne une détérioration de la surface. Elle sert principalement à faire des mesures de résistivité pour obtenir une information sur la concentration des porteurs connaissant leur mobilité.
- La scanning capacitance microscopy (SCM) permet une mesure de capacité de l'échantillon. Dans cette méthode la pointe AFM va jouer le rôle d'une grille métallique d'un transistor et donc créer une structure métal/isolant/semi-conducteur sur laquelle nous allons appliquer un courant alternatif. L'application de ce courant va entraîner une accumulation/déplétion des porteurs sur la surface,

changeant ainsi la capacité pointe-échantillon, permettant ainsi de remonter à la concentration des porteurs de charges [29].

- La microscopie à force piézoélectrique (PFM) qui va venir opérer une mesure de vibrations mécanique (ou l'induire). Elle permet en venant se mettre au contact de l'échantillon de venir manipuler les domaines ferroélectriques du matériau par une excitation piézoélectrique de ce dernier [30-31].
- La Kelvin probe force microscopy (KPFM) permet de venir mesurer un offset de tension entre la pointe et la surface. Le principe de cette technique est de venir scanner la surface de l'échantillon en mode non-contact avec une pointe sur laquelle un courant alternatif à la fréquence de résonnance de la sonde est appliqué, et lorsqu'un courant continu va apparaître entre la pointe et la surface, la pointe va alors se mettre à vibrer. C'est cette vibration qui est mesurée et reliée à la valeur de l'offset de tension pour ainsi le mesurer directement. Cette méthode permet principalement la mesure des propriétés électriques des surfaces imagées [32].
- La nanomanipulation par AFM dont le but est de venir déplacer/extraire des nano-objets (comme un brin d'ADN par exemple) afin de les observer, particulièrement intéressante dans le cas des nano-biotechnologies [33-34].
- La scanning thermal microscopy (SThM) qui permet de topographier la température et la conductivité thermique d'un échantillon en se servant de la pointe comme d'un nano-thermomètre [35].
- La nanoindentation par AFM qui va permettre d'extraire les paramètres mécaniques de la surface. Le but va être de plonger la pointe dans un matériau puis, à partir de la charge appliquée en fonction de la profondeur de pénétration, extraire différents paramètres mécaniques à l'aide de modèles [36].

La microscopie en champ proche est donc un outil extrêmement intéressant et permettant des applications diverses et variées. Nous l'utiliserons dans notre travail de recherche avec l'anodisation d'une surface métallique en mode contact et semi-contact. Dans la sous-partie suivante nous présenterons les deux AFM que nous avons utilisés au cour de ces travaux de recherche.

❖ *Matériel de microscopie en champ proche*

Nous avons utilisé deux AFM au cours de ces travaux, l'un pour faire de la topologie de façon précise et le deuxième pour oxyder les échantillons. Le premier AFM est un Brucker (anciennement Veeco) Dimension 3100 nanoscope 5 placé dans une chambre anti-bruit (Figure 2.18) [37]. Il est, de plus, entouré par une cage de Faraday. Il permet d'imager des échantillons relativement large (jusqu'à 20cm) et possède une visée CCD x800 pour le positionnement de la pointe sur l'échantillon.



Figure 2.18: AFM Dimension 3100 [37]

Le deuxième AFM que nous avons utilisé pour l'oxydation de surface est un NTEGRA Prima NT-MDT [38]. Nous présentons dans la Figure 2.19 une photo du banc de mesure AFM qui nous permet de réaliser ce processus d'oxydation. Tout d'abord nous avons la visée optique (1) qui nous permet de situer la pointe au-dessus d'une zone précise de l'échantillon. Puis la tête de l'AFM (2) sur laquelle va reposer la pointe et qui comprend le scanner piézoélectrique nécessaire au contrôle des mouvements de la pointe, le porte substrat (3) qui permet de déplacer les échantillons sur les trois axes de l'espace, le contrôleur (4) qui permet d'appliquer des tension sur le substrat ou sur la pointe, l'enceinte (5) qui permet de fermer l'AFM pour garder les conditions d'humidité voulues et réduire le bruit et enfin l'écran (6) qui nous permet de visualiser ce que voit la visée optique.

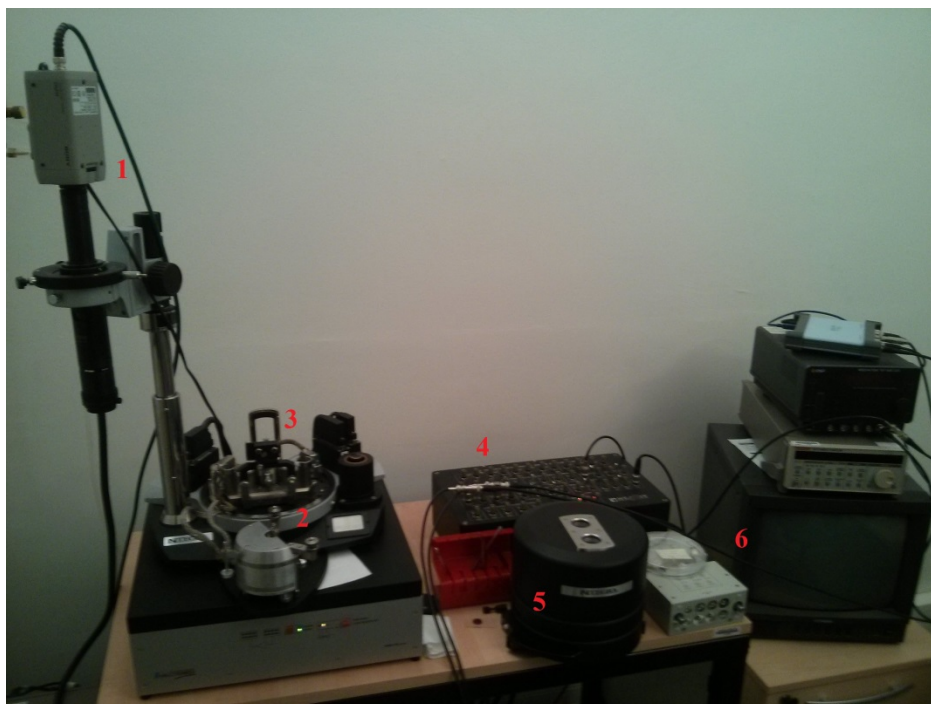


Figure 2.19 : Banc de mesure AFM avec la visée optique (1), la tête de l'AFM comprenant le mécanisme piézoélectrique (2), le porte substrat (3), le contrôleur (4), l'enceinte (5) et l'écran de visualisation (6).

Le tout est relié à un ordinateur depuis lequel nous contrôlons les aspects relatif au réglage de l'AFM (ajustement de la photodiode, contrôle de la boucle de contre-réaction, taille de scan, etc) via le logiciel constructeur Nova. Le logiciel possède aussi une interface de lithographie depuis laquelle nous pouvons choisir la vitesse de la pointe pendant l'oxydation, la tension de polarisation appliquée à la pointe et la forme souhaitée des motifs d'oxyde. Dans notre procédé nous avons préféré polariser le substrat et relier la pointe AFM à la masse.

Afin de mieux contrôler notre procédé d'oxydation nous avons aussi réalisé un système de régularisation du taux d'humidité dans l'enceinte de l'AFM. Une photo de ce système est visible sur la Figure 2.20. Le principe est d'utiliser l'azote pour réguler le taux d'humidité dans l'enceinte. Pour cela, le gaz va entrer dans le système et s'engouffrer dans deux conduits équipés de potentiomètres pour régler le flux d'azote. L'un de ces conduits va entrer dans une bonbonne d'eau et ressortir saturé en humidité. A la sortie du système les deux conduits se retrouvent pour former le gaz humidifié de façon contrôlé. Le tout est ensuite relié à l'enceinte de l'AFM. De cette façon nous pouvons maintenir un taux d'humidité constant dans l'enceinte durant tout le processus d'oxydation.

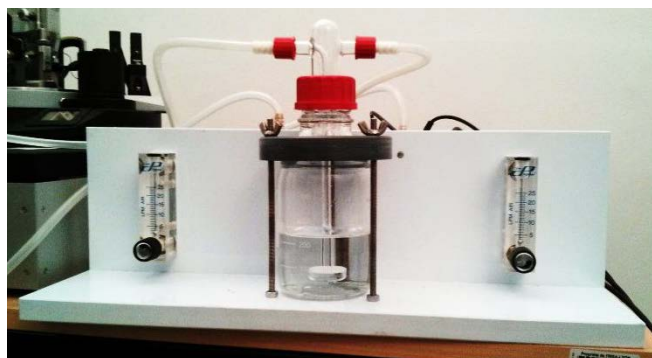


Figure 2.20: Schéma et photo du système de bulleur.

2.4 La microscopie électronique

Dans l'introduction sur le champ proche nous avons évoqué d'autres systèmes que la microscopie optique pour obtenir des images haute résolution. En effet, afin d'outrepasser le critère de Rayleigh nous avons évoqué la possibilité d'utiliser des électrons pour imager des échantillons, c'est la base de la microscopie électronique. En effet dans le cadre notre travail de recherche nous avons eu à sous-traiter plusieurs caractérisations relevant de la microscopie électronique afin d'observer la structure cristalline et la morphologie des échantillons après anodisation AFM et stress électrique. Il est aussi possible de réaliser des analyses chimiques grâce à des techniques affiliées à la microscopie électronique.

2.4.1 La microscopie électronique en transmission

Nous avons mentionné ci-dessus que c'était en repoussant les limites de la diffraction que la microscopie électronique avait vu le jour, mais comment ? En effet les électrons en mouvement ont un caractère ondulatoire, il est alors possible de traiter un faisceau d'électrons de la même manière qu'un faisceau électromagnétique (cette assomption a été possible grâce à la mécanique ondulatoire de Broglie [39]). De cette façon nous pouvons donc réaliser des images grâce à système de faisceaux d'électrons et de lentilles. En reprenant la formule de Rayleigh pour un faisceau d'électrons de 200kV on

peut alors atteindre théoriquement une résolution de 0.0025nm, celle-ci sera tout de même pondérée à 0.18nm à cause des aberrations présentes sur les lentilles de l'objectif.

Regardons maintenant ce qu'il se passe lorsque l'on projette un faisceau d'électrons sur un échantillon, plusieurs interactions sont alors possibles, Figure 2.21.

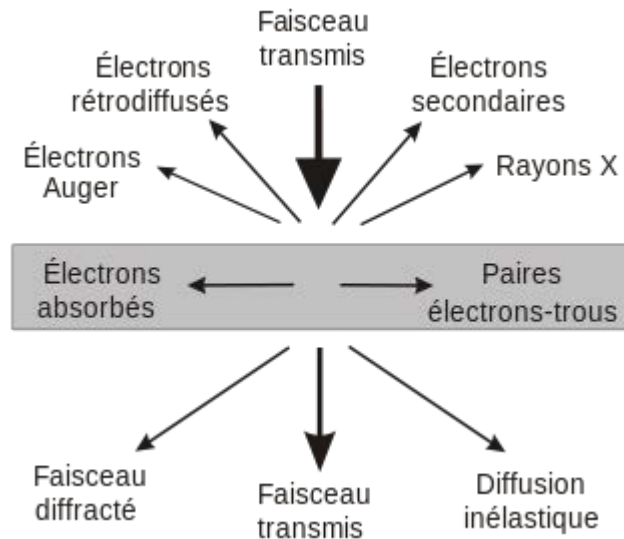


Figure 2.21 : Interactions entre le faisceau électronique incident et l'échantillon [40]

Lorsque le faisceau traverse l'échantillon, il produit des interactions entre électrons et atomes de l'échantillon, menant à l'émission de plusieurs types de rayonnement :

- Les électrons rétrodiffusés : ce sont les électrons du faisceau, qui lors de leur rencontre avec des noyaux d'atomes dans la matière se sont vu réémis avec une perte minime d'énergie. C'est une sorte de réflexion du faisceau émis.
- Les électrons secondaires : ce sont des électrons issus de l'échantillon lui-même qui vont se retrouver projeté, due à un processus d'ionisation causé par le rayonnement primaire du faisceau d'électron.
- Rayons X : ce rayonnement électromagnétique va être dû à des changements d'orbite d'électrons au sein des couches électroniques des noyaux de la matière à cause du bombardement d'électron par le faisceau.
- Les électrons Auger : ce sont des électrons issus d'un phénomène découvert en 1922 [41], qui est que lorsqu'un atome se désexcite il peut libérer des électrons dit Auger.

Or dans notre cas, il va effectivement y avoir des variations de niveau d'énergie dans les atomes soumis au faisceau d'électrons.

L'autre partie concerne les interactions des électrons avec la matière dans l'échantillon, menant à des recombinaisons de paires électrons-trous si ces derniers sont présents, certains électrons vont aussi être absorbés par l'échantillon, mais il existe tout de même certains électrons qui vont parvenir à diffuser au travers de l'échantillon, il en résulte alors trois cas possible :

- Le faisceau incident est retrouvé de l'autre côté de l'échantillon, il sera tout de même amoindri par son passage dans la matière, due à toutes les interactions qu'il a subit.
- Faisceau diffracté : cela correspond aux électrons ayant diffusé élastiquement, c'est à dire sans perte d'énergie, dans le matériau mais qui ont été diffracté, ils seront eux aussi utilisé pour l'imagerie de l'échantillon.
- Diffusion inélastique : cela correspond donc aux électrons ayant diffusé dans le matériau, mais cette fois-ci de façon inélastique, c'est à dire avec pertes d'énergies, ils ne seront pas utilisé dans le cadre de l'imagerie par transmission.

Tous ces rayonnements et diffusions véhiculent chacun nombre d'information sur la matière et sont tous bien spécifiques. Mais dans le cas de la microscopie électronique en transmission, nous allons nous concentrer sur les électrons qui ont réussi à passer au travers de l'échantillon sans pertes d'énergies (l'échantillon est très fortement aminci), portant ainsi l'information qui nous donnera un visuel de l'échantillon.

Pour récupérer cette image, il va donc falloir interposer une lentille objectif à la sortie de l'échantillon, qui va ainsi récupérer les rayons diffractés pour les projetés sur un plan image. Entre ce plan et la lentille va se trouver un autre plan, qui correspond au plan focal, où les rayons de même incidence et passant par la lentille vont se retrouver concentrer, ce plan va alors contenir l'image de diffraction du réseau cristallin de l'échantillon (plan de Fourier). Il permettra notamment d'obtenir des informations sur la cristallinité de ce dernier.

Maintenant que nous avons récupéré les signaux issus de chaque point de l'échantillon sur le plan image, il faut alors penser au contraste entre ces points pour former une image visible. Ce dernier peut alors se faire de deux façons possibles, soit par l'intensité du rayon transmis qui est différentes entre deux points (champ clair), soit par l'intensité du rayon diffracté issu de ces deux points qui est

différent (champ sombre). Et c'est ainsi que l'on peut former une image TEM. En champ clair, les éléments lourds vont apparaître plus sombres et les légers plus clairs. En champ sombre, étant donné que l'on ne sélectionne que les rayons diffractant avec un certain angle, cela va surtout permettre de faire ressortir des défauts dans la maille cristalline, car ces derniers entraîneront un contraste sur l'image.

Outre les résolutions extrêmement importantes obtenues par ce microscope, il nécessite néanmoins une préparation assez lourde aux niveaux des échantillons. Premièrement, il est important de savoir dans quel sens nous voulons observer les échantillons. Deuxièmement, il est nécessaire de faire des dépôts de protection sur la surface de l'échantillon à base de Platine/Carbone/Tungstène pour réaliser une découpe au FIB (Focused Ion Beam). Troisièmement, afin d'être sûr que des électrons puissent être transmis à travers la matière, l'échantillon se doit d'avoir une épaisseur inférieure à 50nm. Pour cela l'échantillon de base doit être découpé au FIB puis aminci par des procédés mécaniques et physiques afin d'obtenir les couches les plus minces possibles. Il en résulte donc une préparation longue des échantillons à passer.

Les échantillons et les analyses ont été réalisés par Karine Rousseau, travaillant au sein de SERMA Technologies à Grenoble. Le FIB utilisé pour la réalisation des échantillons est un FIB Strata 400S de FEI (Figure 2.22).



Figure 2.22: Image d'un FIB Strata 400S [42]

2.4.2 La microscopie électronique en transmission à balayage

Le concept de microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) diffère du celui du TEM de par la forme du front d'onde envoyé sur l'échantillon. Dans le cas du TEM nous avons une onde plane, tandis que pour le STEM nous avons une onde sphérique. De plus, le faisceau d'électron émis par le canon va être concentré en une sonde aussi petite que possible. Le but étant de scanner l'échantillon à l'aide de cette sonde pour imager ce dernier point par point. L'intérêt de cette méthode est de s'affranchir des phénomènes d'aberrations dus à la lentille objectif et de réaliser des images de surfaces bien plus importantes avec une bonne résolution. En ce qui concerne les analyses, chimiques notamment, elles vont être facilitées s'il y a un grand nombre d'espèces sur de petits volumes. En effet, sur un faisceau dit large d'électrons (comme dans le cas du TEM), de petites régions avec une espèce chimique différente risque de passer inaperçu.

2.4.3 L'analyse dispersive en énergie

Nous allons maintenant aborder les deux méthodes d'analyses chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons. La première est l'analyse dispersive en énergie (EDX), dont l'objectif est de venir analyser le spectre des rayonnements des rayons X émis lors de la transmission du faisceau d'électron par l'échantillon. Un schéma de fonctionnement est montré en Figure 4.23.

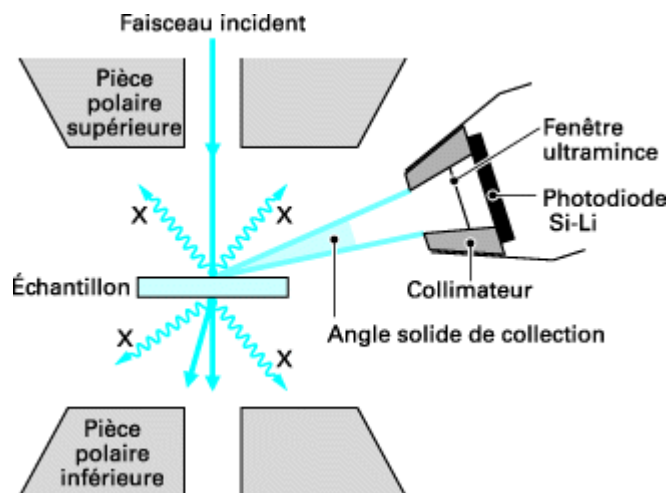


Figure 2.23 : Placement du capteur de rayons X [43]

Pour analyser les rayons émis par l'échantillon lors du passage du faisceau d'électrons, un capteur est placé dans l'enceinte du TEM. Dans un premier temps une photodiode récupère les photons

X qui tombent sur ce détecteur et créent des paires électrons-trous par différents processus d'ionisation. Ceci permet de stocker l'énergie du photon X incident sous forme de charge électrique et ainsi de dresser un spectre énergétique de l'échantillon. Ce spectre d'énergie montre alors des pics d'intensité correspondants à des familles d'éléments chimiques, ce qui va nous renseigner sur la composition des couches de matière dans l'échantillon. L'avantage de cette méthode est de proposer un très large spectre d'énergie, mais elle n'est toutefois pas indiquée pour l'analyse d'éléments légers, les pics d'énergies étant directement dépendants du numéro atomique Z. Les éléments légers auront alors des pics d'intensité relativement faibles et ne seront pas très visibles, c'est pourquoi il faut coupler cette analyse avec une autre plus spécifique.

2.4.4 Spectroscopie des pertes d'énergies

La spectroscopie des pertes d'énergies (EELS) se base sur les rayons diffractés de façon inélastique lors du passage d'un faisceau d'électrons dans un échantillon. Le but de cette analyse est de regarder les pertes d'énergies subies par ces électrons lors du passage dans le matériau et leur dispersion en vecteur d'onde parallèle. Pour cela, les électrons reçus sont analysés par un analyseur d'énergie. Ce dernier, en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes crée un champ (radial ou axial) qui disperse les électrons en fonction de leur énergie. Cette répartition donne des spectres d'énergie qui vont être reliés à différentes interactions inélastiques comme l'excitation d'un phonon, des transitions d'électrons dans les niveaux d'énergies, l'excitation de plasmons et l'ionisation par perte d'électron interne. C'est en reliant l'énergie perdue à ces différents effets que l'on peut remonter ainsi à des valeurs bien spécifiques d'énergies correspondant par exemple à l'ionisation de tel ou tel atome, ou la transition énergétique dans un atome de carbone. C'est donc l'énergie perdue par ces différents phénomènes et reliée à des valeurs connues qui va pouvoir nous renseigner sur la composition de l'échantillon. Ce type d'analyse est particulièrement efficace pour observer des éléments légers.

Dans notre travail de recherche les analyses et observations ont aussi été confié à Serma Technologies. Les analyses EDX et EELS, ainsi que les observations TEM, STEM et HRTEM (High Resolution TEM) ont été réalisés grâce à un TEM Tecnai Osiris, 200kV, Figure 2.24.



Figure 2.24: TEM Tecnai Osiris [44]

2.5 Conclusion

Nous avons donc abordé dans ce chapitre les différents outils et méthodes de caractérisation mis en œuvre dans ce travail de recherche. Nous résumerons donc ci-dessous les différentes étapes de ce projet.

Dans un premier temps pour la réalisation des échantillons pleine plaque et des composants sans MIMs, nous utilisons un procédé de lithographie UV standard couplé à un dépôt par évaporateur assisté par canon à électron afin de déposer la fine couche de titane pour oxydation. Les composants seront fabriqués grâce à une technique de lift-off et non par gravure du métal.

Dans un deuxième temps nous oxydons nos échantillons en utilisant la microscopie en champ proche grâce à un AFM. En utilisant les propriétés d'anodisation de l'AFM nous oxydons les échantillons afin de former des MIMs horizontales. Nous utilisons pour cela l'AFM sous atmosphère ambiante en mode contact et semi-contact afin d'obtenir les résolutions les plus importantes possibles.

La troisième partie consiste à caractériser nos échantillons. Pour cela nous utiliserons des bancs de mesures 2 et 4 pointes pour caractériser électriquement ces derniers de différentes façons : à l'ambiante, en statique, en dynamique, en température et sous vide. Et enfin nous utiliserons les propriétés et la très bonne résolution de la microscopie électronique pour venir imager nos échantillons

après oxydation afin de caractériser l'oxyde formé par anodisation AFM en observant sa morphologie et sa structure chimique.

2.6 Bibliographie

- [1] Harriott L.R., Limits of Lithography, Proc. of the IEEE, v 89, n 3, pp 366 (2001)
- [2] Kristun O., Lalovic I., Rokitski S., Partlo B., La Fontaine B., Farrar N., Levinson H., Improving lithography pattern fidelity and line-edge roughness by reducing laser speckle, J. Vac. Sci. Technol. B, v 26, 2145 (2008)
- [3] <http://www.gamer-network.fr/actualites/95785-performances-processeur-intel-skylake-ont-fuites> (consulté le 09/10/2015)
- [4] Pan L., Park Y., Xiong Y., Ulin-Avila E., Wang Y., Zeng L., Xiong S., Rho J., Bogy D.B., Zhang X., Maskless Plasmonic Lithography at 22 nm Resolution, Scientific Reports, v 1, n 175, (2011)
- [5] Bjorkholm J.E., EUV Lithography—The Successor to Optical Lithography?, Intel Technology Journal, Q3 (1998)
- [6] Truffier-Boutry D., Zelsmann M., De Girolamo J., Boussey J., Lombard C., Pépin-Donat B., Chemical degradation of fluorinated antisticking treatments in UV nanoimprint lithography, Appl. Phys. Lett., v 94, n 044110 (2009)
- [7] Robert L., Aligneurs Simple/Double face: <http://www.femto-st.fr/fr/Centrale-de-technologie-MIMENTO/Ressources-disponibles/Photolithographie/Aligneur-EVG-620> (consulté le 09/10/2015)
- [8] Salvagnac L., Evaporation par canon à électrons : Edwards auto 306 <https://www.laas.fr/public/sites/www.laas.fr.public/files/general/service-team/images/edwards-al.pdf> (consulté le 09/10/2015)
- [9] Keithley, 4200 SCS Parameter Analyzer <http://www.keithley.fr/products/semiconductor/dcac/currentvoltage/4200scs> (consulté le 09/10/2015)
- [10] Van der Pauw L.J., A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, Philips technical review, v 26, n 8, pp 220 (1958)

- [11] Schoder D.K., Semiconducteur material and device characterization: Third edition, IEEE Press, pp 15
- [12] [NF Corporation, Multifunction synthesizer, http://www.es-france.com/pdf/wf%201966.pdf](http://www.es-france.com/pdf/wf%201966.pdf) (consulté le 09/10/2015)
- [13] Keithley, New semi test applications demanding greater throughput and maximum low current performance, http://www.testequity.com/documents/pdf/keithley/707B-708B_f.pdf (consulté le 09/10/2015)
- [14] Keithley, Programmable current amplifier, www.keithley.com/data?asset=378 (consulté le 09/10/2015)
- [15] Heinzelmann H., Pohl D.W., Scanning near-field optical microscopy, Appl. Phys. A, v 59, pp 89 (1994)
- [16] Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E., Surface studies by scanning tunneling microscopy, Phys. Rev. Lett., v 49, n 1, pp 57 (1982)
- [17] Woedtke S., Ph.D. Thesis, Inst. f. Exp. u. Ang. Phys. der CAU Kiel (2002)
- [18] Binnig G., Gerber Ch., Stoll E., Albrecht T.R., Quate C.F., Atomic resolution with Atomic Force Microscope, Europhys. Lett., v 3, n 12, pp 1281 (1987)
- [19] Detrez F., Microscopie à force atomique
- [20] http://www.nanoandmore.fr/uploads/gallery/SEM-Image-of-an-uniqprobe-cantilever-20131205111246_small_320_200.jpg (consulté le 09/10/2015)
- [21] Angewandte Physik, AFM, <http://www3.physik.uni-greifswald.de/method/afm/eafm.htm> (consulté le 09/10/2015)
- [22] Albrecht T.R., Grutter P., Horne D., Rugar D., Frequency modulation detection using high Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity, J. of Appl. Phys., v 69, pp 668 (1991)
- [23] Ando T., High speed atomic force microscopy coming of age, Nanotechnology, v 23, n 062001 (2012)
- [24] Garcia R., Calleja M., Rohrer H., Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges, J. of Appl. Phys., v 86, n 4, 1898 (1999)

- [25] Wolf P.D., Brazel E., Erickson A., Electrical characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe microscopy, *Materials Science in Semiconductor Processing*, v 4, pp 71 (2001)
- [26] Rugar D., Mamin H.J., Guethner P., Lambert S.E., Stern J.E., McFadyen I., Yogi T., Magnetic force microscopy: general principles and application to longitudinal recording media, *J. of Appl. Phys.*, v 68, pp 1169 (1990)
- [27] Girard P., Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors, *Nanotechnology*, v 12, pp 485 (2001)
- [28] Geva M., Akulova Y., Ougazzaden A., Holman J.P., SSRM ANALYSIS OF DOPANT DIFFUSION IN InP-BASED STRUCTURE, *IEEE*, pp 48 (2000)
- [29] Matey J.R., Blanc J., Scanning capacitance microscopy, *J. of Appl. Phys.*, v 57, pp 1437 (1985)
- [30] Gruverman A., Kosolov O., Hatano J., Takahashi K., Tokumoto H., Domain structure and polarization reversal in ferroelectrics studied by atomic force microscopy, *J. of Vac. Sci. Technol. B*, v 13, n 3, pp 1095 (1995)
- [31] Gautier B., Bornand V., Nanoscale observation of the distribution of the polarization orientation of ferroelectric domains in lithium niobate thin films, *Thin Solid Films*, v 515, pp 1592 (2006)
- [32] Nonnenmacher M., O'Boyle M.P., Wickkramasinghe H.K., Kelvin probe force microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, v 58, pp 2921 (1991)
- [33] Rubio-Sierra F.J., Heckl W.M., Stark R.W., Nanomanipulation by Atomic Force Microscopy, *Advanced Engineering Materials*, v 7, n 4, pp 193 (2005)
- [34] Moutet P., Sangeethe N.M., Ressler L., Vilar-Vidal N., Comesana-Hermo M., Ravaine S., Vallée R.A.L., Gadudean A.M., Astilean S., Farcau C., Surface-enhanced spectroscopy on plasmonic oligomers assembled by AFM nanoxerography, *Nanoscale*, v 7, pp 2009 (2015)
- [35] Hammiche A., Pollock H.M., Song M., Hourston D.J., Sub-surface imaging by scanning thermal microscopy, *Meas. Sci. Technol.*, v 7, pp 142 (1996)
- [36] Tranchida D., Kiflie Z., Piccarolo S., Atomic Force Microscope Nanoindentations to Reliably Measure the Young's Modulus of Soft Matter, *Modern research and educational topics in microscopy*, pp 737 (2007)

- [37] Case Western Reserve, Veeco Dimension 3100, <http://engineering.case.edu/centers/scsam/scanning-probe/afm/veeco-dimension-3100> (consulté le 09/10/2015)
- [38] NT-MDT, NTEGRA Prima, <http://www.ntmdt.com/modular-afm/prima> (consulté le 09/10/2015)
- [39] Broglie L.D., L'interprétation de la mécanique ondulatoire, Le journal de Physique et le Radium, v 20, pp 963 (1959)
- [40] Wikimedia commons, Interaction elec mat, <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Interaction-elec-mat.svg?uselang=fr> (consulté le 09/10/2015)
- [41] Meitner L., Über die Entstehung der β -Strahl-Spektren radioaktiver Substanzen, Z. Physik, v 9, pp 131 (1922)
- [42] UCONN, Microscopy, <http://www.ims.uconn.edu/research-facilities/microscopy/> (consulté le 09/10/2015)
- [43] <http://www.techniquesingenieur.fr/res/media/docbase/image/sl4950486-web/4950833-web.gif> (consulté le 09/10/2015)
- [44] Select Science, Tecnai Osiris-Transmission Electron Microscope, <http://www.selectscience.net/products/tecnai-osiris---transmission-electron-microscope/?prodID=195823> (consulté le 09/10/2015)

Chapitre 3 : Maîtrise du procédé de nano-oxydation sur couches minces

Dans le second chapitre nous avons évoqué les différents outils et méthodologies utilisés dans ce travail de thèse pour caractériser et fabriquer les composants. Dans ce chapitre nous nous concentrons sur la première étape de réalisation des composants MIMs, la nano-oxydation localisée par AFM et tout particulièrement sur la maîtrise de ce procédé.

Ce chapitre comporte les parties suivantes :

- Tout d'abord nous décrivons l'évolution dans le temps des échantillons car ce projet requiert de travailler sur des couches de titane très minces ainsi que l'évolution de la résistivité des couches minces en fonction de leur épaisseur.
- Ensuite nous étudierons le phénomène d'oxydation par AFM en caractérisant l'oxyde formé. Pour cela nous modifions plusieurs paramètres d'oxydation tels que la tension appliquée entre la pointe et la surface, la vitesse d'écriture des traits d'oxydes et l'humidité relative. Les résultats obtenus avec différents modes de l'AFM sont également comparés.
- Enfin nous présentons une brève étude comparative entre plusieurs types de pointes AFM.

Le but de ces différentes études est de déterminer le protocole le plus efficace pour obtenir des traits d'oxydes avec la résolution la plus fine possible afin de réaliser des jonctions tunnel. Tous ces travaux sont conduits sur des échantillons « pleine plaque » comportant une couche mince de quelques nanomètres de titane déposé sur un substrat de silicium oxydé (520 nm).

3.1 Etude sur le vieillissement du métal

La première étude menée dans cette thèse s'est faite sur l'étude dans le temps des échantillons « pleine plaque ». Certains travaux ont montré que le titane pouvait être instable avec de fines couches lors de l'utilisation de technique de dépôt par pulvérisation [1]. C'est pour cela que nous avons commencé ces travaux en étudiant le vieillissement de fines couches métalliques de titane sous atmosphère ambiante afin de tester leur stabilité.

Les échantillons utilisés ont une structure de la forme Ti/SiO_2 (520 nm)/Si. Le titane a été déposé à l'aide de l'évaporateur Edwards présenté dans le Chapitre 2. Dans un premier temps, nous mesurons la rugosité des surfaces en utilisant le RMS (Root Mean Square) comme indicateur. Nos échantillons seront analysés avant et après dépôt de titane pour des épaisseurs de 5 et 10 nm. Les images AFM des surfaces sont présentées en Figure 3.1.

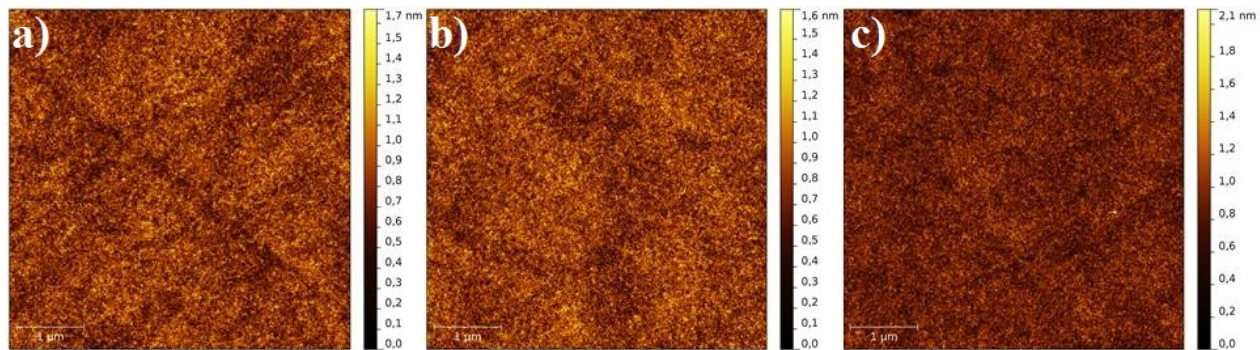


Figure 3.1: Images AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) des échantillons « pleine plaque » sans titane a), avec dépôt de titane de 5nm b) et 10nm c).

Les rugosités RMS des différentes images sont respectivement pour a), b) et c) : 0.18nm, 0.18nm et 0.20nm. Ces valeurs de rugosités sont satisfaisantes, on observe tout de même une augmentation du RMS lors d'un dépôt de titane plus épais mais cette variation reste négligeable.

Nous avons ensuite réalisé des mesures quatre pointes Van der Pauw sur des échantillons « pleine plaque » métallisés. Le but est de faire des mesures de résistivité sur une couche mince de titane d'épaisseur 5 nm. Dorénavant nous ne raisonnerons par contre plus en résistivité mais en rapport de résistivité sur épaisseur car la mesure Van der Pauw ne nous donne accès qu'à cette valeur. De plus, l'épaisseur nominale que l'on dépose se base sur la mesure faite par l'évaporateur lors du dépôt à l'aide d'un quartz. Cette dernière mesure n'est pas forcément très précise. De plus, le titane possède une couche d'oxyde natif qui se forme par une réaction auto limitative.

Sur une période de 70 jours, le ratio résistivité sur épaisseur de la couche de 5 nm a augmenté de 889Ω à 1067Ω. Ceci correspond à une augmentation d'environ 20% du ratio résistivité sur épaisseur. Le fait que le ratio résistivité sur épaisseur augmente au cours du temps nous renseigne sur l'oxydation progressive du titane. Il faut toutefois nuancer ce résultat car sur les deux dernières semaines de mesure le ratio résistivité sur épaisseur augmente de seulement 2%. Nous pouvons donc en conclure que pour une couche mince de 5 nm, le métal est relativement stabilisé deux mois après le dépôt.

Il faut noter que la valeur de résistivité de l'échantillon 5 nm est globalement faible. C'est un point en effet important pour l'oxydation de la surface, qui est facilitée lorsque la résistivité du matériau est faible. V. Cambel et al. ont observé que l'oxydation d'échantillons à résistivité importante ($>10^6 \Omega.m$) mène à des discontinuités dans les motifs d'oxyde [2].

Dans un deuxième temps nous avons mesuré par la technique Van der Pauw le ratio résistivité sur épaisseur d'échantillons vieux de plus de deux mois avec différentes épaisseurs de titane. Nous représentons en Figure 3.2 l'évolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur nominale de titane des échantillons, c'est à dire l'épaisseur donnée par l'évaporateur lors du dépôt.

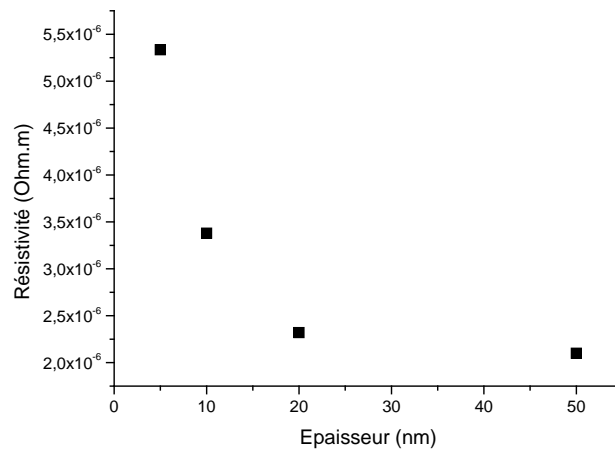


Figure 3.2 : Graphique de la résistivité en fonction de l'épaisseur nominale

L'observation que l'on peut faire est que le ratio résistivité sur épaisseur varie de façon importante entre les différentes épaisseurs, conformément à ce qui est observé dans la littérature [3]. Dans ces travaux, les résultats obtenus lors des mesures ont été comparée à un modèle de résistivité en fonction de l'épaisseur (Figure 3.3).

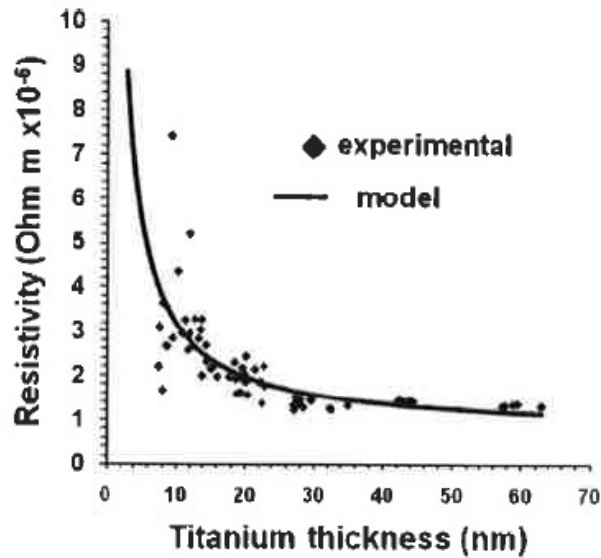


Figure 3.3 : Graphique de la résistivité en fonction de l'épaisseur [3]

Du graphique ci-dessus nous pouvons voir que le modèle de résistivité en fonction de l'épaisseur présente une augmentation très importante de la résistivité pour de faibles épaisseurs de titane. Ceci est cohérent avec nos résultats où l'on peut voir que la résistivité augmente également très fortement pour les faibles épaisseurs. Le problème engendré par ces mesures est que l'on ne connaît pas l'épaisseur exacte de titane des couches que l'on dépose. C'est pourquoi nous reviendrons sur ces résultats plus tard dans le Chapitre 4 avec une analyse par microscopie électronique en transmission de coupe transverse des échantillons.

3.2 Etude du phénomène d'oxydation

Après avoir étudié les échantillons dans le temps et établi que ces derniers étaient relativement stables après plusieurs mois, nous avons décidé d'étudier les caractéristiques de l'anodisation localisée par AFM. Les plaques utilisées sont des wafers silicium de 2 pouces oxydé (520 nm) avec une couche de 5 nm de titane.

Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, il existe plusieurs paramètres clés lors de l'anodisation par AFM. Les premiers sont intrinsèques au phénomène d'oxydation comme :

- La tension d'oxydation que l'on applique entre la pointe et la surface

- La vitesse de balayage de la pointe AFM qui conditionne la vitesse d'écriture des lignes d'oxyde
- L'humidité relative ambiante qui va caractériser l'état de la pellicule d'eau sur la surface du métal.

Les deuxièmes types de paramètres sont dépendants du matériel et du fonctionnement de l'AFM. Ces paramètres sont les types de pointes AFM utilisées et le mode de fonctionnement AFM adopté pour la réalisation de ces jonctions. C'est donc en faisant varier cette multitude de paramètres que nous allons observer les caractéristiques spatiales des lignes d'oxydes formées.

❖ *Caractérisation spatiale des lignes d'oxydes*

Lorsque l'on oxyde par AFM la couche de titane, la seule vérification directe que l'on peut avoir (également à l'AFM) est une image topographique de la zone oxydée. L'hypothèse de la réussite du processus d'oxydation tiendra au fait d'observer une protubérance longiligne sur la surface.

A partir de cette observation nous caractériserons les lignes d'oxyde de la manière suivante : En observant la valeur de la largeur de la ligne à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum) et la hauteur de la ligne d'oxyde (h) (Figure 3.4), ces valeurs étant moyennées sur toute la longueur de la ligne. Nous pouvons aussi trouver sur cette Figure les trois lignes d'oxydes en image AFM, avec le nuancier de hauteur sur la droite de l'image et l'échelle de l'image en bas à droite.

La caractérisation de la largeur des lignes par la largeur à mi-hauteur et non la largeur supérieure de la ligne (généralement plus faible) permet de s'affranchir de l'erreur de mesure apportée par la morphologie de la pointe. En effet, lors de l'acquisition d'une image topographique par AFM de motifs très fins il faut prendre en compte la forme de la pointe qui induit une déformation des motifs observés. A noter qu'avec l'information sur la forme précise d'une pointe, il est possible, par déconvolution, de retrouver l'exacte forme des motifs.

De plus, nous réaliserons 5 lignes d'oxyde pour chaque variation des paramètres d'oxydation afin de sortir une valeur moyenne des caractéristiques spatiales des motifs d'oxyde. Les images topographiques des motifs d'oxyde (et des structures MIMs plus tard dans le Chapitre 4) se feront grâce à des pointes à revêtement PtSi et NCH, toutes deux de chez nanosensors en mode semi-contact.

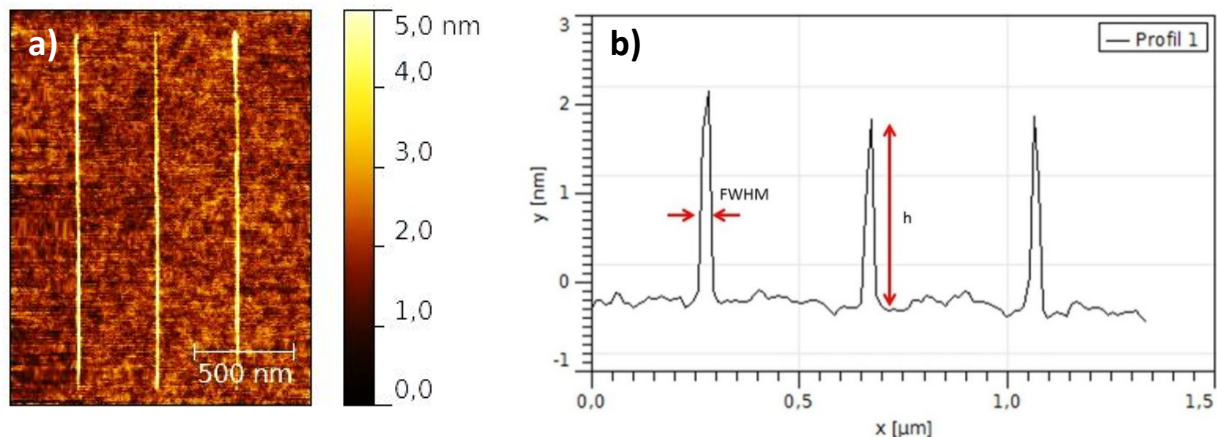


Figure 3.4 : Représentation en coupe de trois lignes d'oxydes réalisées par AFM b) à partir de l'image topographique a)

Ce phénomène est représenté sur la Figure 3.5, sur laquelle on peut d'ailleurs se rendre compte qu'une pointe possédant un apex très faible (rayon de courbure faible) obtiendra une bien meilleure représentation de la surface qu'une pointe à l'apex plus large (rayon de courbure élevé).

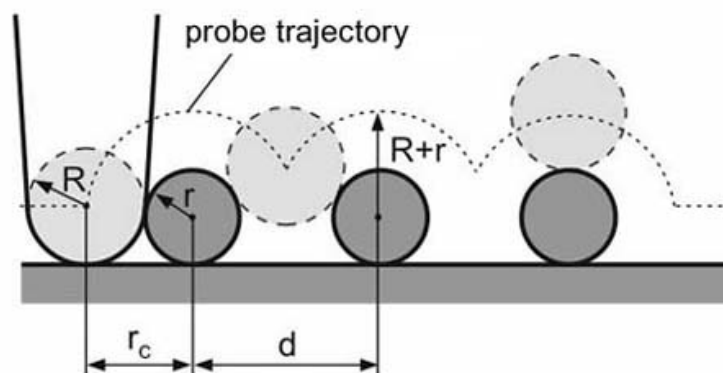


Figure 3.5 : Représentation de la topographie par AFM (en pointillé) comparé à la topographie réelle d'un échantillon. [4]

3.2.1 En tension et en vitesse d'écriture

Les premières études que nous avons menées sur les échantillons ont concerné deux paramètres intrinsèques bien distincts : la valeur de tension d'oxydation et la vitesse d'écriture des lignes d'oxyde. Pour cela nous avons utilisé des pointes PPP-EFM à revêtement PtIr de chez Nanosensors [5] dont les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau 3.1. De plus, le mode de l'AFM utilisé dans la

réalisation de ces jonctions d'oxydes est le mode semi-contact (ou tapping). Ces expérimentations ont été réalisées sous une humidité relative de 55%.

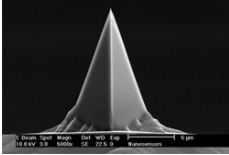
Pointes revêtement PtIr	
Rayon de courbure de la pointe (nm)	≈35
Fréquence de résonance (kHz)	45 < 75 < 115
Constante de raideur (N/m)	0.5 < 2.8 < 9.5

Tableau 3.1 : Données constructeur des pointes PPP-EFM

Les résultats sont représentés dans les Figures 3.6 et 3.8. La première représente l'évolution de la hauteur d'oxyde en fonction de la tension d'oxydation pour différentes valeurs de vitesse d'écriture. De la même façon, la deuxième figure représente l'évolution de la largeur à mi-hauteur des lignes d'oxyde. On remarquera que la tension appliquée pour déclencher l'oxydation de la couche de titane doit être négative pour que la pointe AFM agisse comme une cathode (négatif) et l'échantillon comme une anode (positif). Ce qui va permettre un déplacement des électrons et des ions chargés négativement dans le sens pointe → échantillon.

La gamme de tension utilisée est comprise entre -5V et -7V : en effet lorsque nous travaillons à une tension trop basse, en valeur absolue, nous ne sommes pas capables de détecter la formation d'une ligne d'oxyde tandis qu'avec une trop forte tension (en valeur absolue) nous rencontrons le risque d'abimer le revêtement de la pointe AFM ainsi que la surface à oxyder. L'espérance de vie des pointes AFM est en effet limitée sous une tension trop élevée. C'est un effet particulièrement visible lorsque l'on fait une image topographique après une tentative de montée sous haute tension, la topographie va alors être très altérée. Or, le champ électrique induit par une pointe AFM dépend du rayon de courbure de l'apex [6]. C'est pourquoi si on change de pointe ou si celle-ci se dégrade, les conditions d'oxydations vont être différentes. C'est pour cela que chaque série de résultats montrée dans ce travail résulte d'expériences menées avec une seule pointe. L'évaluation et la justification des barres d'erreurs dans tous les graphiques suivants sont données en Annexe 1.

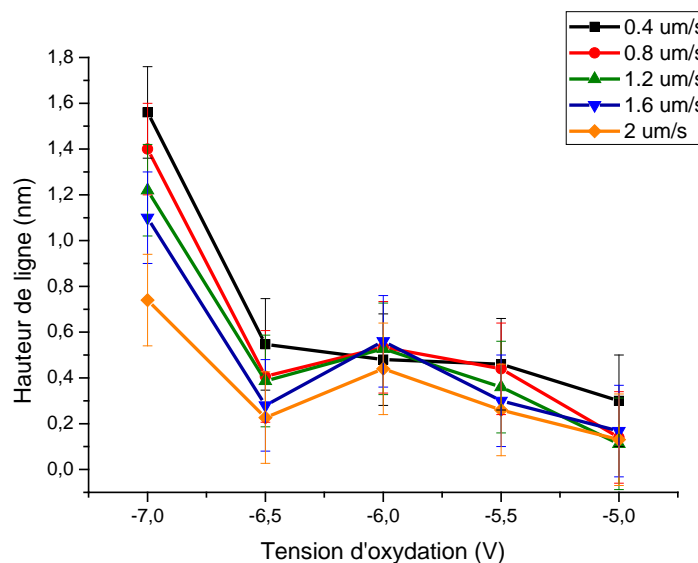


Figure 3.6 : Evolution de la hauteur d'oxyde en fonction de la tension d'oxydation à différentes vitesses d'écriture (Pointes PtIr, Humidité 55%)

Dans la Figure 3.6, nous pouvons extraire deux comportements clés du phénomène d'oxydation. Dans un premier temps, la hauteur d'oxyde diminue lorsque la tension d'oxydation diminue (en valeur absolue) allant jusqu'à montrer des valeurs extrêmement faibles proches de la rugosité des échantillons. Les lignes d'oxydes sont néanmoins toujours visibles du fait du traitement polynomial appliqué aux images AFM (logiciel de traitement Gwyddion) permettant de faire ressortir des motifs qui se répètent. C'est pourquoi nous sommes capables d'observer des lignes d'une hauteur proche du bruit. On se rend compte aussi que la hauteur diminue, pour une même tension d'oxydation, avec l'augmentation de la vitesse d'écriture. Cette observation est toutefois moins évidente pour d'importante vitesse de balayage ($2\mu\text{m.s}^{-1}$). En effet, les différences de hauteur sont proches des barres d'erreurs. Néanmoins, nous pouvons dire que l'instant passé à oxyder sur tous les points de la ligne étant beaucoup plus faible, la hauteur d'oxyde diminue. Ces résultats sur la hauteur d'oxyde sont corroborés par la littérature [7-11].

En effet, dans tous ces articles nous retrouvons la tendance observée dans la Figure 3.6 (exemples sur la Figure 3.7). Bien que les pointes utilisées soient différentes, les tendances du processus d'oxydation restent semblables, soit une diminution de la hauteur d'oxyde avec une augmentation de la vitesse de balayage et une diminution de la hauteur d'oxyde avec une diminution de la tension appliquée.

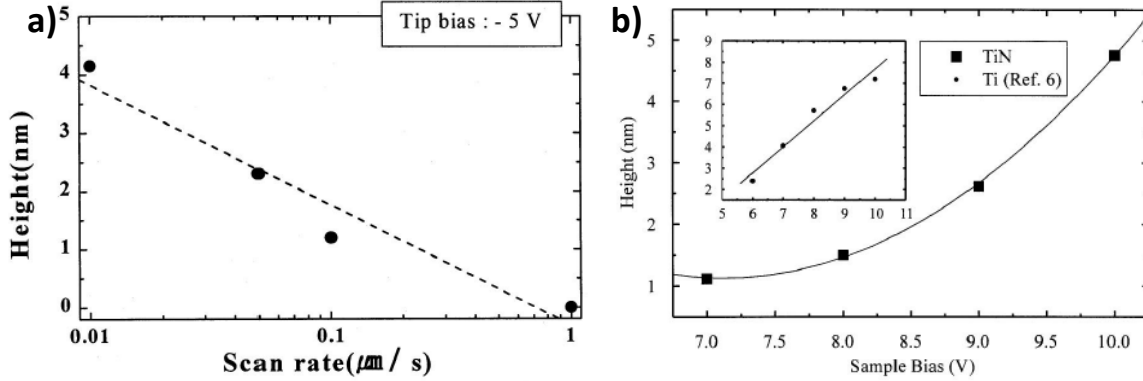


Figure 3.7 : Graphiques des hauteurs de lignes d'oxyde en fonction de la vitesse de balayage a) [7] et de la tension d'oxydation b) [9]

Les travaux de Garcia sur la formation du ménisque d'eau entre pointe et surface sous la présence d'un champ électrique [12] mentionnent que celui-ci est très impacté par l'intensité du champ. Donc plus nous augmentons l'intensité du champ électrique via la tension d'oxydation, plus la taille du ménisque d'eau sera importante, augmentant ainsi le nombre d'oxyanions traversant le ménisque. L'oxyde alors formé sera plus imposant. C'est bien ce que nous retrouvons dans nos résultats. L'intérêt est donc vraisemblablement de se placer à une tension d'oxydation la plus élevée et à une vitesse de balayage la plus lente pour obtenir la hauteur d'oxyde la plus importante possible.

En effet, l'intérêt de former les motifs d'oxyde les plus hauts possibles est le suivant. Si l'on calcule le rapport volumique de l'oxyde résultant de ce procédé comparé à celui du titane initial (1) [13] on obtient:

$$\frac{d_{TiO_2}}{d_{Ti}} = \frac{\rho_{Ti}}{\rho_{TiO_2}} \times \frac{M_{TiO_2}}{M_{Ti}} = \frac{4.51}{4.3} \times \frac{79.87}{47.87} \approx 1.75 \quad (1)$$

Où d_{TiO_2} est la hauteur d'oxyde visible, d_{Ti} est l'épaisseur de titane, ρ est la masse volumique de l'élément en g.cm^{-3} et M la masse molaire en g.mol^{-1} . En reprenant ce rapport pour une épaisseur de titane de 5nm on obtient une hauteur effective totale après oxydation complète de la couche de 8.75nm ce qui induirait une hauteur d'oxyde protubérante par rapport au titane de 3.75nm. Sachant que le titane s'oxyde en surface, la couche initiale de titane n'est pas exactement d'une hauteur de 5nm mais d'une hauteur inférieure.

Dans la Figure 3.8 c'est la largeur des lignes d'oxyde qui nous intéresse. D'après le graphique ci-dessus, la largeur à mi-hauteur reste à priori constante en regard des deux paramètres que nous faisons varier. Elle oscille entre des valeurs comprises entre 20 et 45 nanomètres.

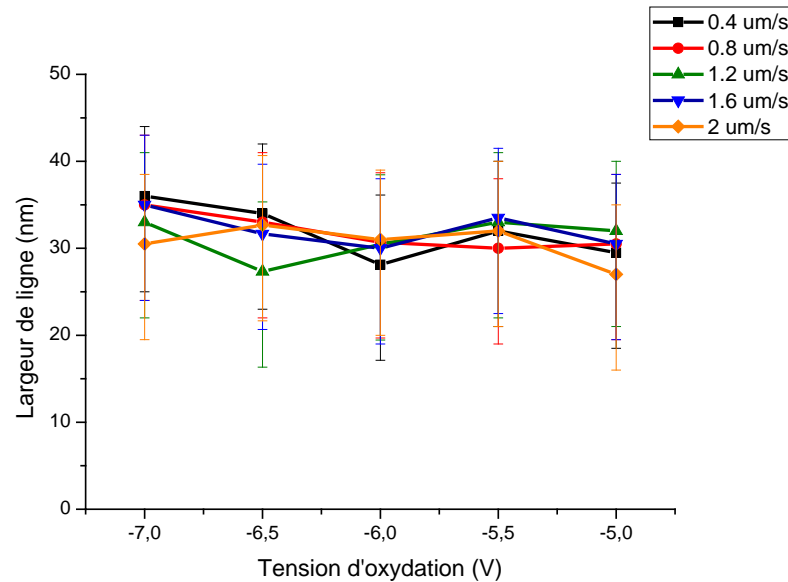


Figure 3.8 : Evolution de la largeur d'oxyde en fonction de la tension d'oxydation à différentes vitesses d'écriture (Pointes PtIr, Humidité 55%, barre d'erreurs +8/-11 nm)

Les résultats concernant la largeur à mi-hauteur de motifs d'oxyde dans la littérature diffèrent de ceux que nous avons obtenus [7-14-15]. En effet, dans ces études sur la formation de points d'oxyde via l'anodisation AFM, la largeur des points augmente avec la tension et la durée d'oxydation. Nous avons vu précédemment que l'augmentation de la tension d'oxydation, qui intensifie le champ électrique, permettait d'obtenir un ménisque plus gros, d'où l'augmentation attendue de la largeur des points d'oxyde avec la tension d'oxydation. En appliquant un champ électrique sur le même point pendant un certain temps, les oxyanions vont de moins en moins réagir avec la surface juste en dessous de la pointe qui sera déjà oxydée. C'est pourquoi ceux-ci vont se répandre de plus en plus sur la surface pour réagir avec cette dernière, d'où l'augmentation de la largeur des points avec l'augmentation du temps d'oxydation. Dans ces articles le temps d'oxydation des points va de la milliseconde à la seconde. Dans notre cas, si un pixel représente un point, pour une vitesse de $0.4\mu\text{m.s}^{-1}$ la pointe restera sur ce point pendant 20ms (et 4ms dans le cas de $2\mu\text{m.s}^{-1}$). La gamme de temps/points est donc beaucoup plus faible que dans ces études. On ne peut donc pas statuer sur le fait de ne pas observer ces tendances.

Toutefois plusieurs travaux sur des lignes d'oxyde, dans des gammes de temps/points similaires à la nôtre, sont en accord avec les résultats évoqués précédemment [11-16-17]. Dans ces articles sur la largeur à mi-hauteur de ligne d'oxyde nous retrouvons les mêmes tendances que pour les points d'oxyde. C'est-à-dire l'augmentation de la largeur avec la diminution de la vitesse de balayage ainsi que l'augmentation de la largeur avec la tension d'oxydation, Figure 3.9.

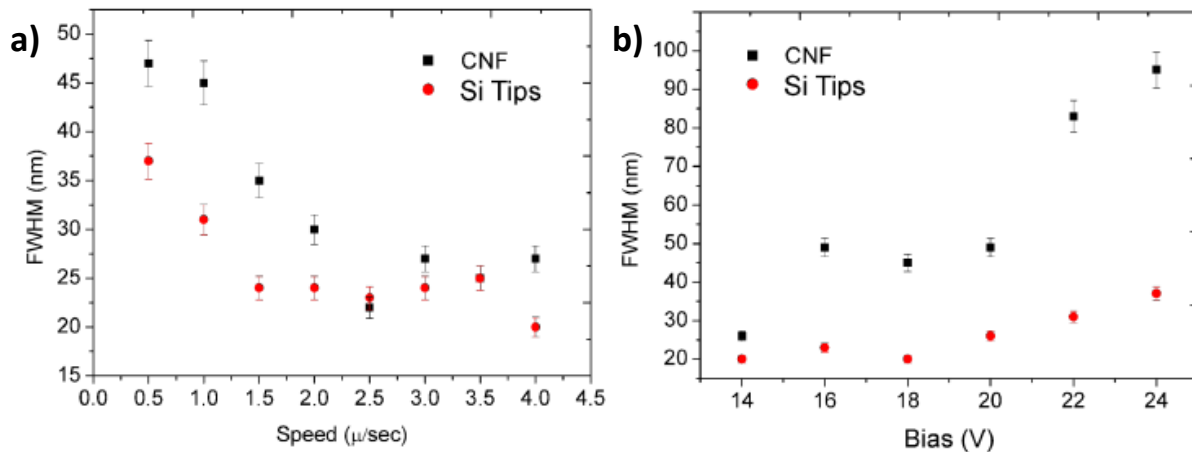


Figure 3.9: Résultats sur la variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la vitesse de balayage a) et de la tension d'oxydation b) [11].

Il est à noter qu'une partie de ces travaux a été réalisé en dessous de 40% d'humidité (respectivement 30% [11] et 18% [16]). Comparativement, nous sommes à une humidité relative de 55% lors de ces mesures. L'explication est donc peut être liée au fait que la couche d'eau adsorbée sur la surface est plus épaisse dans notre cas de figure. Les variations de la largeur en fonction de la vitesse de balayage et de la tension d'oxydation sont probablement plus visibles à faible humidité car les variations de la taille du ménisque d'eau sont plus importantes. Dans les travaux de Buyukkose l'humidité est supérieure à celle de nos expériences et pourtant la largeur augmente avec la tension d'oxydation. Toutefois, en ramenant la gamme de tension d'oxydation représentée dans ses travaux (4V) à celle de nos résultats (2V), on peut se rendre compte que la largeur n'augmente que de 10nm environ ce qui est inférieur à la barre d'erreur, montrant que la variation de largeur est trop fine pour la précision de la mesure.

Le fait que la vitesse de balayage et la tension d'oxydation influent peu sur la largeur à mi-hauteur dans le processus d'oxydation reste une information intéressante. En effet, nous pouvons alors

travailler dans des conditions d'oxydation propices à l'oxydation entière de la couche de titane en sachant que la largeur des motifs variera faiblement.

3.2.2 En fonction des modes de l'AFM

Dans la partie précédente nous avons caractérisé le phénomène d'oxydation par AFM en mode semi-contact lors de la réalisation de lignes d'oxyde. Or, nous avons vu dans le chapitre deux qu'il existe trois types de fonctionnement pour un AFM en comptant le mode contact et non-contact. Nous avons alors testé l'efficacité des autres modes afin de les comparer. Nous travaillerons en mode contact où la pointe est en contact direct avec la surface lors de l'écriture des lignes d'oxyde. Cette expérience a été réalisée avec le même type d'échantillon que précédemment et le même type de pointes AFM, l'humidité relative a aussi été maintenue aux alentours de 55%.

La présentation des résultats est ici un peu différente, en effet dans la partie précédente nous présentions la hauteur des lignes et leur largeur en fonction de la tension d'oxydation pour différentes valeurs de vitesse d'écriture. Dans le cas du mode contact nous allons présenter ces résultats en fonction de la vitesse d'écriture et non de la tension d'oxydation. Des expériences que nous avons mené, le mode contact ne fonctionne bien que sur une gamme restreinte de tension d'oxydation. La largeur de cette gamme est d'environ 1V. A partir du moment où le seuil d'oxydation est dépassé il est difficile d'augmenter l'intensité du champ électrique sous peine de détériorer l'échantillon ainsi que la pointe.

Dans les travaux de Garcia sur l'étude de la formation du ménisque d'eau [12], le champ électrique impacte la taille du ménisque d'eau mais aussi la génération d'oxyanions. Or, lorsque la pointe est en contact avec la surface le flux d'oxyanions va vite saturer la réaction d'oxydation sous la pointe. C'est pourquoi il devient extrêmement délicat de monter en tension sous peine d'abimer la pointe ou de déformer la surface, exemples en Figure 3.10. Nous pouvons en effet voir sur l'image de gauche un début de ligne en forme de cratère et sur l'image de droite une ligne composée seulement de gros points d'oxyde.

La tension de seuil permettant l'oxydation étant dépendante de la pointe il est donc difficile d'une pointe à l'autre d'éviter ce genre de problèmes. C'est donc pour cette raison que nous présentons les résultats sur l'oxydation en mode contact sous cette forme.

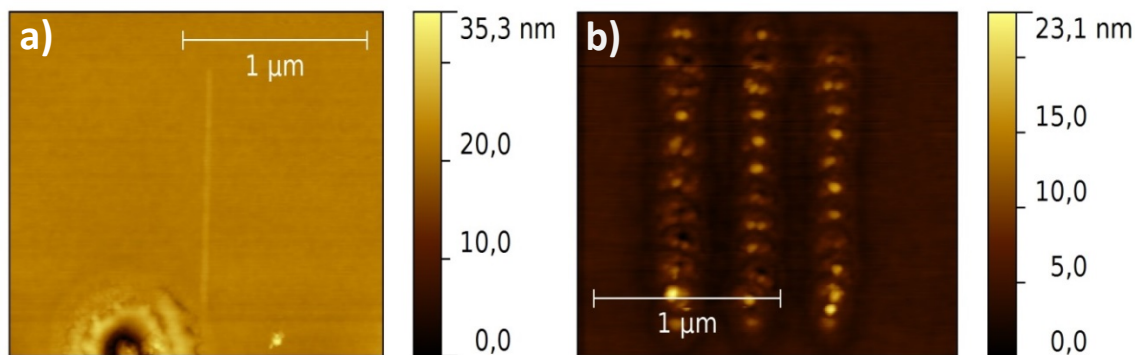


Figure 3.10 : Exemple de déformations de surfaces dues à des oxydations en mode contact à des tensions trop élevées, nous avons d'un côté un cratère a) et de l'autre une ligne de gros points d'oxydes b).

Les résultats d'oxydation en mode contact sont présentés dans les graphiques des Figures 3.11 et 3.12. La première figure représente le tracé de la hauteur des lignes d'oxydes formées en fonction de la vitesse de balayage pour des tensions de -3V et -4V.

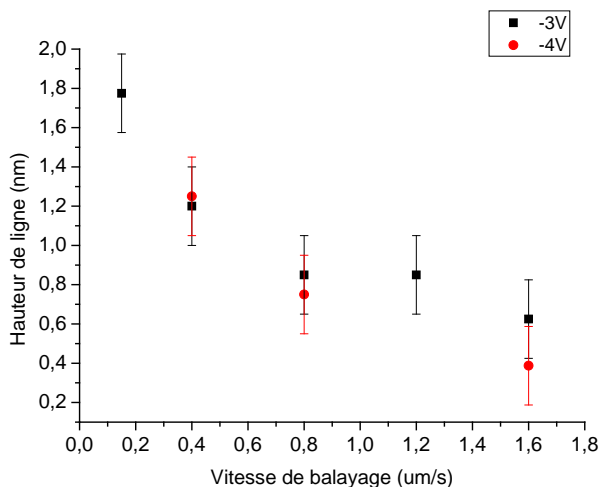


Figure 3.11 : Evolution de la hauteur d'oxyde en fonction de la vitesse de balayage pour différentes tension d'oxydation (Pointes PtIr, Humidité 55%)

Comme dans l'étude paramétrique en mode semi-contact, la hauteur d'oxyde diminue fortement avec l'augmentation de la vitesse d'écriture. En comparaison, les résultats sur la hauteur de ligne en mode contact sont assez proche du cas semi-contact où la tension d'oxydation est de -7V. Dans ce cas précis, pour de faible vitesses de balayage les hauteurs de lignes sont proches entre contact et

semi-contact. Par contre, la hauteur des lignes diminue plus vite avec l'augmentation de la vitesse de balayage. La vitesse de balayage a donc un impact plus important sur le mode contact. En effet, en semi-contact à $2\mu\text{m.s}^{-1}$ nous sommes à une hauteur de 0.8 nm. Tandis qu'en contact, pour une vitesse de balayage de $1.6\mu\text{m.s}^{-1}$ nous sommes à une hauteur de ligne de 0.4 nm (pour une tension d'oxydation de -4V).

Dans le cas du mode contact, la taille du ménisque d'eau ne peut être modulée par le champ électrique, ce dernier étant instantanément formé grâce à la condensation présente sur la surface [15]. Le contrôle de ce dernier comme en mode semi-contact est donc réduit. C'est pourquoi nous n'observons que très peu de différence entre les résultats à -3V et ceux à -4V. Malgré ces contraintes le mode contact présente une importante hauteur de ligne pour de plus basses tension d'oxydation, ce qui reste intéressant pour garantir l'oxydation complète de la couche de titane.

De la même façon que précédemment, nous allons maintenant décrire l'évolution de la largeur à mi-hauteur des lignes d'oxydes en fonction de la vitesse d'écriture. Ces résultats sont représentés sur la Figure 3.12.

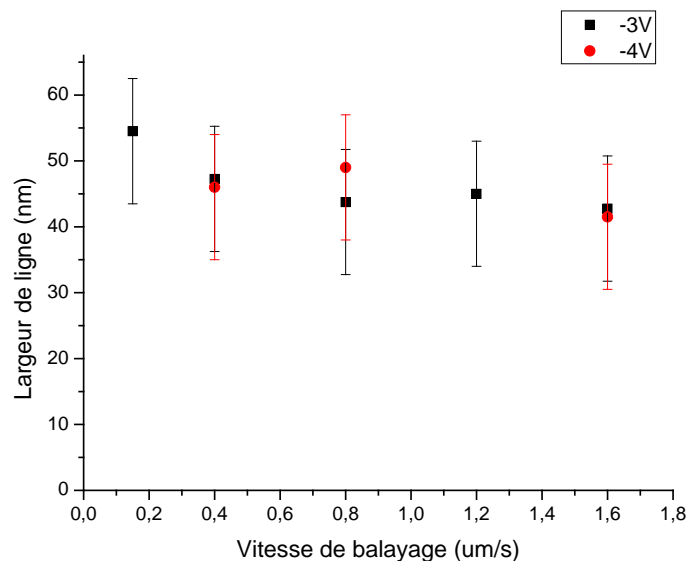


Figure 3.12 : Evolution de la largeur à mi-hauteur des lignes en fonction de la vitesse de balayage pour différentes tension d'oxydation (Pointes PtIr, Humidité 55%, barre d'erreurs +8/-11 nm)

Le premier constat sur ces résultats est que l'on retrouve la faible dépendance de la largeur des lignes d'oxyde aux deux paramètres que sont la tension d'oxydation et la vitesse d'écriture comme en

mode semi-contact. En effet, la largeur des lignes d'oxydes reste globalement comprise entre 40 et 50 nm (30 et 62nm en comptant les barres d'erreurs) pour toutes les valeurs que nous avons testé de ces deux paramètres. Nous retrouvons alors un comportement assez similaire au mode semi-contact avec toutefois une différence de résolution. Les motifs réalisés en mode semi-contact sont plus petits que dans le cas du mode contact. Dans les travaux d'O. Ozcan [18], ce dernier a montré la faible dépendance de la largeur des lignes d'oxyde aux paramètres d'oxydation en mode contact. En appliquant le même raisonnement que précédemment pour la hauteur des lignes, il s'est rendu compte que la taille du ménisque d'eau ne variait que très peu dans ce mode. C'est pourquoi les variations de largeur de lignes d'oxyde en mode contact sont moins visibles.

Les deux modes présentent des hauteurs d'oxyde relativement élevées vis-à-vis de l'oxydation complète de la couche de titane. C'est sur la finesse des motifs que les deux modes se distinguent, le mode semi-contact permettant de réaliser des motifs plus fins, 20 à 45nm en semi-contact et de 35 à 65nm en mode contact. Les meilleurs résultats sur le mode semi-contact requièrent toutefois une tension d'oxydation plus élevée.

Le troisième mode de fonctionnement AFM est le mode non-contact, nous ne présenterons toutefois pas de résultats sur ce mode. Notre AFM ne permet pas un contrôle de la hauteur de la pointe par rapport à la surface. Des équipes comme celle de Garcia [19] ont pu travailler sur ce mode car ils possèdent un AFM Nanoscope customisé permettant de couper la rétroaction sur la pointe, et donc de pouvoir gérer le placement de la pointe par rapport à la surface.

3.2.2 En humidité

Dans les différents paramètres d'oxydation, nous avons cité la tension d'oxydation, la vitesse de balayage et l'humidité relative de l'environnement de travail. Après avoir étudié les deux premiers paramètres, nous allons dans cette étude montrer l'influence de l'humidité sur le processus d'anodisation par AFM. Pour cela nous nous sommes servis de notre système de bulleur couplé à l'enceinte de l'AFM pour réguler l'humidité de l'atmosphère dans l'enceinte. Les échantillons utilisés dans cette expérience sont toujours les mêmes que précédemment, nous utiliserons cette fois-ci des pointes avec revêtement Pt-Si CONT de chez Nanosensors [20] dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 3.2. Le mode choisi pour cette étude est le mode semi-contact.

Pointes revêtement PtSi	
Rayon de courbure de la pointe (nm)	≈ 25
Fréquence de résonnance (kHz)	$45 < 75 < 115$
Constante de raideur (N/m)	$0.5 < 2.8 < 9.5$

Tableau 3.2 : Données constructeur des pointes PtSi-FM

La gamme d'humidité dans laquelle nous nous plaçons est restreinte, entre 50% et 67% d'humidité. Il est vrai que dans la littérature plusieurs travaux ont été réalisés à des humidités moindres, aux alentours de 40% [21-22] (ou moins comme vu précédemment). Le problème vient du fait que l'on peut abaisser l'humidité relative dans l'enceinte mais on ne peut pas enlever efficacement l'eau adsorbée sur la surface de l'échantillon. En effet, nous avons tout d'abord fait des tests à plusieurs degrés d'humidité pour vérifier les capacités de du système.

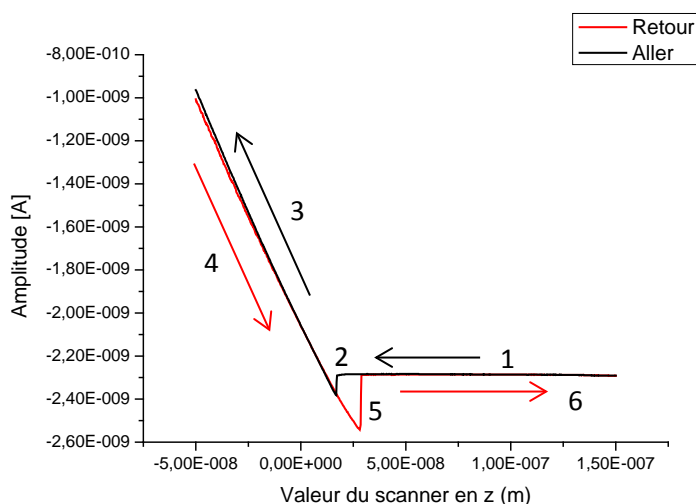


Figure 3.13: Exemple de courbe approche-retrait

Nous avons commencé l'expérience à la valeur d'humidité ambiante de notre salle de manipulation AFM, 60%. Nous avons alors oxydé la surface en plusieurs points avec le protocole suivant : tension d'oxydation -2V et temps d'oxydation 2s, le tout en mode contact. Puis nous avons réalisé une courbe d'approche-retrait (ou courbe de force) qui consiste à monitorer la force appliquée sur le levier (ou la valeur de déflexion) en fonction de la valeur z en verticale du scanner piézoélectrique. Ces courbes

sont alors tracées pendant une approche de la surface par la pointe et pendant sa rétractation. Un exemple de courbe d'approche/retrait se trouve en Figure 3.13.

Ces courbes présentent en plusieurs parties distinctes. Dans la phase 1, qui correspond à l'approche, la déflexion est constante car la pointe est très éloignée de la surface. La force s'appliquant sur la pointe est donc nulle. Dans la phase 2 nous observons ici un décrochement de la déflexion, caractérisant une attraction de la pointe par la surface. Nous y reviendrons plus loin. La phase 3 présente une caractéristique linéaire car dans cette situation la pointe et la surface sont en contact. La phase 4 est similaire à la phase précédente sauf que nous sommes cette fois-ci sur la partie retour de la courbe approche/retrait. Nous retrouvons dans la phase 5 un décrochement de la déflexion comme celui que nous avons vu dans la phase 2. Et enfin, dans la phase 6, nous continuons le retrait de la pointe, celle-ci étant maintenant éloignée de la surface nous retrouvons une déflexion constante.

Les parties qui nous intéressent le plus correspondent aux phases 2 et 5, qui caractérisent les interactions surface/pointe. Dans la Figure 3.14 nous pouvons retrouver différents types d'interaction que l'on peut observer grâce aux courbes d'approche/retrait. Ces interactions vont se différencier grâce à la forme de la courbe de force dans les phases 2 et 5.

Nous pouvons voir une correspondance entre le décrochement observé dans la phase 5 et une interaction adhésive (B) sur la Figure 3.14. En effet, lors de l'approche de la pointe vers la surface, la pointe va être happée par la fine couche d'eau présente sur la surface, d'où le décrochement de la déflexion sur la courbe approche/retrait. Ce qui est intéressant c'est que dans la phase 5, lors du retrait de la pointe, la partie linéaire est plus importante qu'à l'aller. Cela signifie que la pointe reste en contact plus longtemps avec la surface lors du retrait de celle-ci. Nous finissons par voir un décrochement comme celui de l'aller mais d'une amplitude plus importante pour finalement se retrouver dans la phase non-contact entre pointe et surface [24-25]. Le fait que ce décrochement soit décalé entre les phases 2 et 5 montre qu'il faut exercer une force supplémentaire pour retirer la pointe de la surface lorsque celle-ci est maintenue par capillarité dans la couche d'eau. En évaluant donc la différence de hauteur sur l'axe z de ces deux décrochements nous pouvons avoir une image de la quantité d'eau présente sur la surface. Le but étant de savoir si l'humidité présente sur la surface à diminuer ou non après ventilation sous azote ou chauffage.

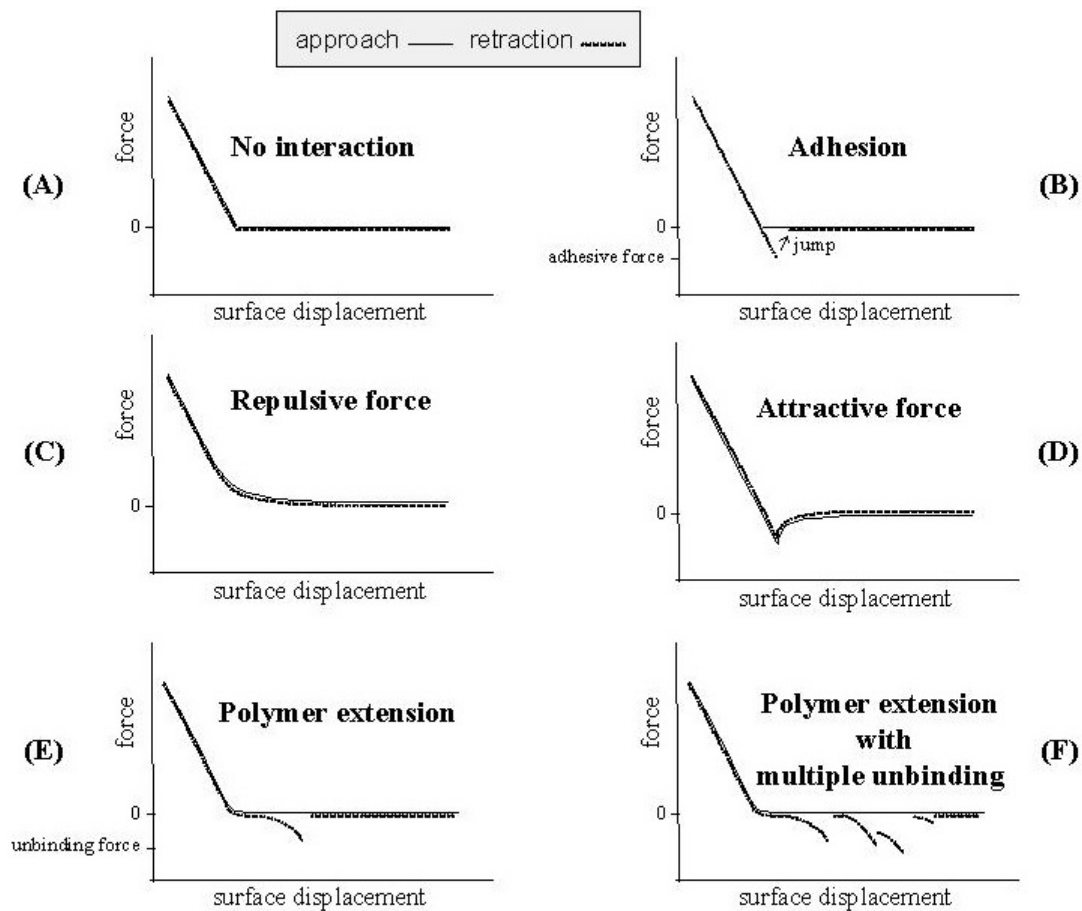


Figure 3.14: Différents types d'interaction pointe/surface illustré par leurs courbes de force [23]

Grâce à ces deux tests, oxydation de points sur la surface et courbes de force, nous avons les moyens d'évaluer si le contrôle de l'humidité dans l'enceinte AFM est efficace. Nous avons donc suivi le protocole décrit dans le Tableau 3.3. Les montées en humidité ont été faites en 30min environ.

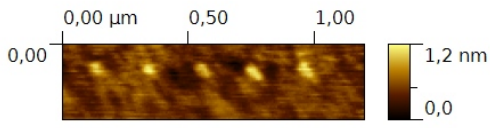
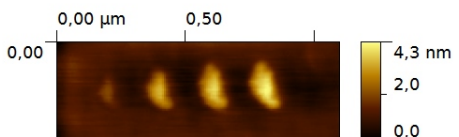
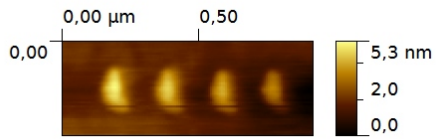
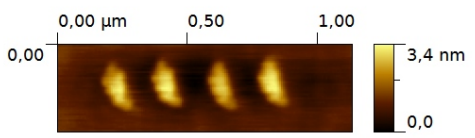
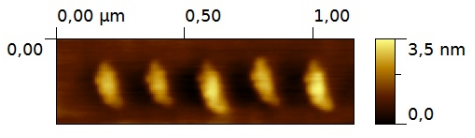
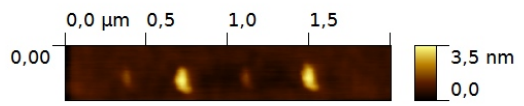
Humidité relative (%)	Δz (Å)	Oxydation (tension d'oxydation/temps d'oxydation)	Points d'oxydes formés
62%	70	-2V/2s	
Ventilation sous azote de l'enceinte AFM			
15%	71		Non effectué
Chauffage à 70°C pendant 10 min			
12%	68		Non effectué
Chauffage à 80°C pendant 30 min			
11%	72	-2V/2s	
30%	40	-2V/2s	
40%	45	-2V/2s	
50%	44	-2V/2s	
60%	42	-2V/2s	

Tableau 3.3: Protocole de test en humidité

Comme nous pouvons le voir dans le tableau ci-dessus, dans un premier temps tous les points d'oxydes sont sortis, et ce, à toutes les humidités ce qui nous indique que les conditions d'oxydations

sont toujours respectées, et ceci, même à 11% d'humidité relative. Deuxièmement, nous pouvons voir que même après ventilation sous azote et chauffage du porte échantillon la valeur du Δz reste inchangée à 70Å. Elle finit tout de même par décroître brutalement pour un $\Delta z=40\text{\AA}$, indiquant que le point de mesure approche-retrait a peut-être changé. En effet, la taille et la forme du ménisque d'eau formé entre la pointe et la surface va dépendre de la rugosité locale, ce qui va avoir un impact sur les forces de capillarité exercées sur la pointe. Or, si les forces en présence sont impactées, alors nous allons observer une variation du Δz . Toutefois le Δ mesuré n'a pas continué à évoluer pendant les montées en humidité qui ont suivi. Cela reste cohérent avec le fait que le point de mesure s'est déplacé. En effet, la valeur Δz a été impactée mais il elle reste constante, comme la valeur que nous avons mesurée précédemment.

Une explication pourrait venir de la pellicule d'eau présente sur la pointe elle-même. En effet, cette dernière ne repose pas sur la surface pendant le chauffage, il est donc possible que la pellicule d'eau sur la pointe reste intacte et aide à l'oxydation de la couche. Il est difficile de remédier à ce problème car le système piézoélectrique est sensible à la chaleur et dérive lors du chauffage. Si la pointe restait donc en contact avec la surface pendant le chauffage, celui-ci provoquerait un déplacement de la pointe non contrôlé dû à l'action de la chaleur sur le scanner piézoélectrique. De plus, le système de chauffage provoque la dilatation de l'échantillon et de son support. Cet effet peut venir abîmer la pointe si celle-ci est restée en contact avec l'échantillon en appliquant d'importantes contraintes sur cette dernière. Il faudrait donc, pour remédier à ce problème, travailler sous vide puis introduire un gaz humide de façon contrôlée dans l'enceinte.

Le protocole de l'étude sur l'humidité partira donc d'un taux ambiant de 50%. La montée en humidité se fait par ventilation d'azote humide dans l'enceinte pendant au minimum 1h. Les résultats sont montrés dans les Figures 3.15 et 3.16, respectivement l'évolution de la hauteur puis de la largeur des lignes d'oxyde en fonction de l'humidité relative. Toutes ces mesures ont été réalisées avec les mêmes paramètres d'oxydation, -8V pour la tension d'oxydation et $0.4\mu\text{m.s}^{-1}$ pour la vitesse de balayage. Le mode de fonctionnement AFM utilisé est le semi-contact.

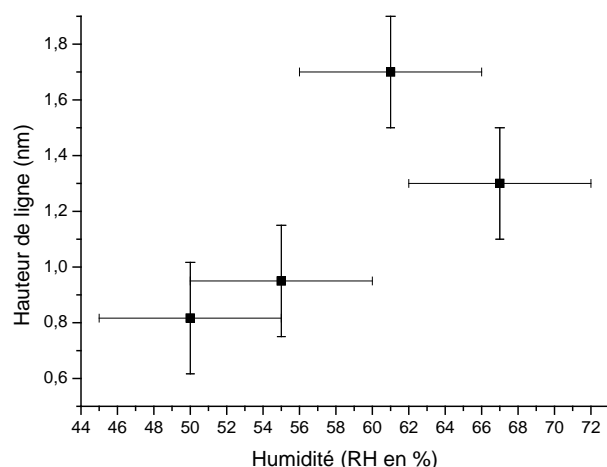


Figure 3.15 : Hauteur d'oxyde en fonction de l'humidité relative ambiante (Pointes PtSi, Tension -8V, Vitesse $0.4\mu\text{m.s}^{-1}$)

Dans un premier temps sur la Figure 3.15, nous observons une légère augmentation de la hauteur de ligne avec l'augmentation de l'humidité relative. En prenant en compte les barres d'erreurs on voit que la croissance de l'oxyde est plus marquée après une augmentation de l'humidité ambiante d'environ 10%. Cela montre que la précision du banc de mesure demande une incrémentation en humidité importante. Toutefois, cela reste cohérent avec le fait que la pellicule d'eau sur la surface est de plus en plus importante, apportant ainsi plus d'oxyanions de toute part sur la surface afin de contribuer à la réaction d'oxydo-réduction. Ces résultats sont d'ailleurs corroborés par la littérature [26].

Sur la Figure 3.16 nous observerons l'évolution de la largeur des lignes d'oxydes en fonction de l'humidité relative, cette dernière elle aussi augmente avec l'augmentation de l'humidité. Il faut tout de même nuancer cette observation par la précision de la mesure représentée par les barres d'erreur. L'humidité a un impact sur la taille du ménisque d'eau et va donc augmenter la surface d'échange possible entre surface et oxyanion, augmentant par la même occasion la taille des motifs d'oxyde formés [27-28].

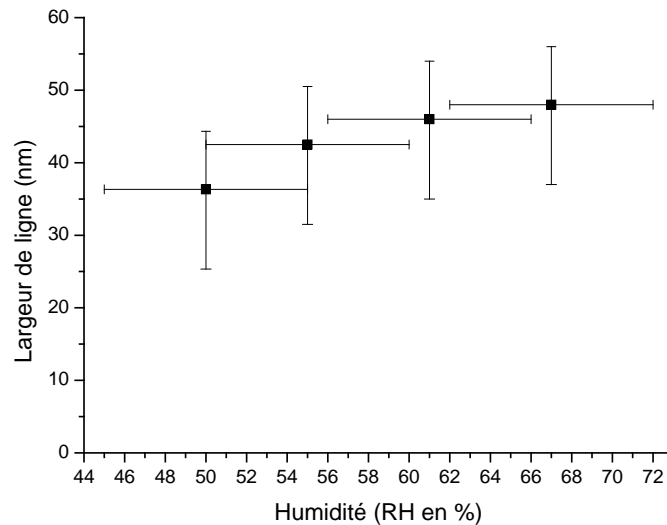


Figure 3.16 : Largeur des lignes d'oxyde en fonction de l'humidité relative ambiante (Pointes PtSi, Tension -8V, Vitesse $0.4\mu\text{m.s}^{-1}$, barres d'erreurs en largeur $+8/-11\text{nm}$)

Ces résultats sont donc cohérents avec la théorie et nous permettent d'en déduire que le taux d'humidité a un impact très important sur le processus d'oxydation. Le fait que la résolution des motifs varie en fonction de l'humidité nous indique que l'on peut améliorer la finesse des lignes en travaillant à de plus faible taux d'humidité. Cela reste par contre à double tranchant car l'oxydation se révèle alors plus difficile pour de faible taux d'humidité, le risque étant de passer en dessous du seuil d'oxydation. Un autre problème est que même si l'on diminue les largeurs, nous diminuons aussi la hauteur des lignes, ce qui peut entraîner une oxydation seulement partielle de la couche de métal.

3.3 Etude comparative de pointes AFM

Nous allons maintenant aborder une autre partie de l'étude sur le phénomène d'oxydation par AFM en nous concentrant sur l'impact de différents types de pointe sur le processus d'oxydation. Dans cette expérience nous allons utiliser deux autres types de pointes que sont les pointes Pt-Si de chez Nanosensors que nous avons déjà utilisé dans la caractérisation du phénomène en humidité et des pointes avec revêtement diamant DCP de chez NT-MDT [29] dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 3.4. Ces expériences seront menées en mode semi-contact.

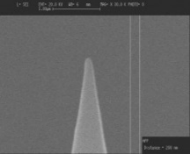
Pointes revêtement diamant	
Rayon de courbure de la pointe (nm)	≈ 100
Fréquence de résonance (kHz)	$260 < 420 < 630$
Constante de raideur (N/m)	$28 < 48 < 91$

Tableau 3.4 : Données constructeur des pointes DCP20

❖ *Pointes à revêtement Pt-Si*

Dans un premier temps nous travaillerons sur les pointes PtSi car dans les caractéristiques données par le constructeur elles présentent la particularité d'avoir un dépôt donnant un rayon de courbure de seulement 25nm. Ce qui est plus faible que celui des PtIr (environ 35nm) et celui des pointes diamants (100nm).

La Figure 3.17 représente l'évolution de la hauteur de ligne en fonction de la tension d'oxydation pour une valeur de vitesse d'écriture à $0.4\mu\text{m.s}^{-1}$. Nous sommes restés sur une seule valeur de vitesse d'écriture car les motifs oxydés à des vitesses plus élevées sur ces pointes ne sont pas assez visibles. L'humidité relative durant l'expérience était de 43%. La dépendance de la hauteur d'oxyde en fonction de la tension d'oxydation est très forte (0.5 à 2.4nm). Nous montrons à nouveau que pour une diminution de la valeur absolue de la tension d'oxydation nous avons une forte diminution de la hauteur d'oxyde.

Nous retrouvons la tendance observée lors de l'étude paramétrique sur les pointes PtIr. La gamme de hauteur de ligne, par contre, est plus importante. Comme l'avions évoqué dans les parties précédentes, dans une atmosphère à faible taux d'humidité le ménisque d'eau va avoir un impact plus important sur la forme des motifs d'oxyde réalisés. Ce dernier étant plus restreint et la pellicule d'eau sur la surface plus fine, alors, l'oxydation va être majoritairement concentré sous la pointe AFM et donc donné des motifs fins et hauts. En comparaison, les hauteurs de lignes que nous avons lors de l'étude sur les pointes PtIr étaient comprises entre 0.2 à 1.6nm. La hauteur des lignes diminue tout de même drastiquement entre -7V et -6V. Une chute d'1.4nm est observée. La hauteur de ligne entre -6V et -4.5V reste, elle, relativement constante.

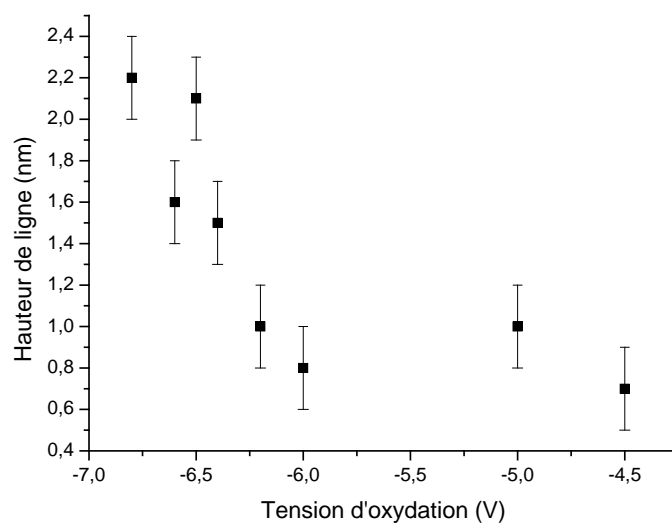


Figure 3.17 : Hauteur d'oxyde en fonction de la tension d'oxydation (Pointes PtSi, Humidité 43%, Vitesse $0.4\mu\text{m.s}^{-1}$)

Sur la Figure 3.18 nous retrouvons les valeurs de largeur de lignes en fonction de la tension d'oxydation. Nous pouvons observer de nouveau le même comportement que précédemment sur les pointes Pt-Ir avec une largeur stable à travers toute la gamme de tension. Mais les valeurs de largeur sont ici plus fines. Cet élément est toutefois à nuancer par le fait que nous ne travaillons pas à la même humidité. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, l'humidité joue un rôle important dans le processus d'oxydation. Nous pouvons tout de même statuer que dans leur globalité (à part des valeurs de hauteur et de largeur plus intéressantes) les pointes Pt-Si ont un comportement très similaire aux pointes Pt-Ir pour des gammes de tension relativement proche.

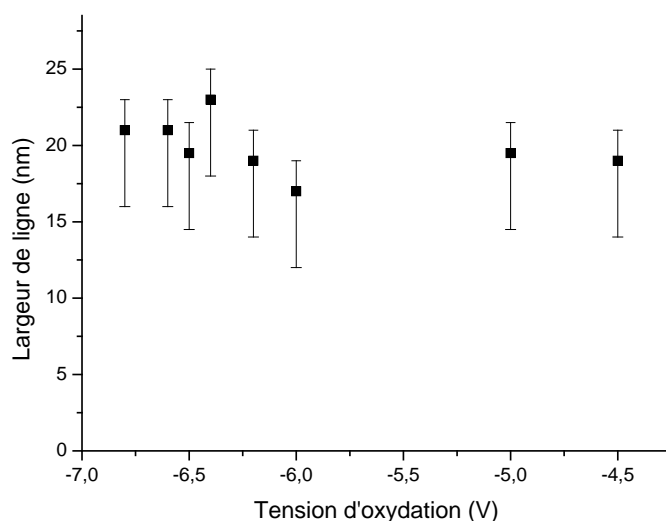


Figure 3.18 : Largeur des lignes d'oxyde en fonction de la tension d'oxydation (Pointes PtSi, Humidité 43%, Vitesse $0.4\mu\text{m.s}^{-1}$, barre d'erreurs $\pm 2/-5$ nm)

❖ *Pointes à revêtement diamant*

Dans seconde partie nous abordons nos résultats sur des pointes à revêtement diamant. Nous avons sélectionné ces dernières car elles sont réputées pour leur robustesse malgré un rayon de courbure très important (4x plus élevé que celui des PtSi). Cette fois-ci c'est sur les tensions d'oxydation que nous avons rencontré quelques problèmes. En effet, nous avons rencontré des difficultés à oxyder la surface sur une gamme importante de tension. C'est pourquoi l'étude portera donc principalement sur une caractérisation en fonction de la vitesse de balayage. Les conditions d'oxydations sont une humidité de 50% et une tension d'oxydation constante de -6.5V. C'est le mode de fonctionnement AFM semi-contact que nous avons choisi pour réaliser l'oxydation.

Dans la Figure 3.19 nous observons la hauteur de lignes en fonction de la vitesse de balayage. Premièrement, les valeurs des hauteurs sont beaucoup plus faibles que précédemment (environ deux fois moins élevées). Deuxièmement, la gamme de vitesse de balayage pour l'oxydation est bien plus importante (2x supérieure à la vitesse de balayage atteinte avec les pointes PtIr). Ce qui nous permet une écriture à plusieurs microns par secondes, idéal pour la réalisation de motif d'oxydes de surfaces plus importantes. Et enfin troisièmement, de la même façon que nous avons observé une diminution importante de la hauteur de ligne entre -7V et -6V pour les pointes PtSi, ici nous observons une

diminution importante de la hauteur de ligne entre $0.25\mu\text{m.s}^{-1}$ et $1.5\mu\text{m.s}^{-1}$. Puis, la hauteur des lignes d'oxyde reste constante pour les vitesses de balayage plus élevées.

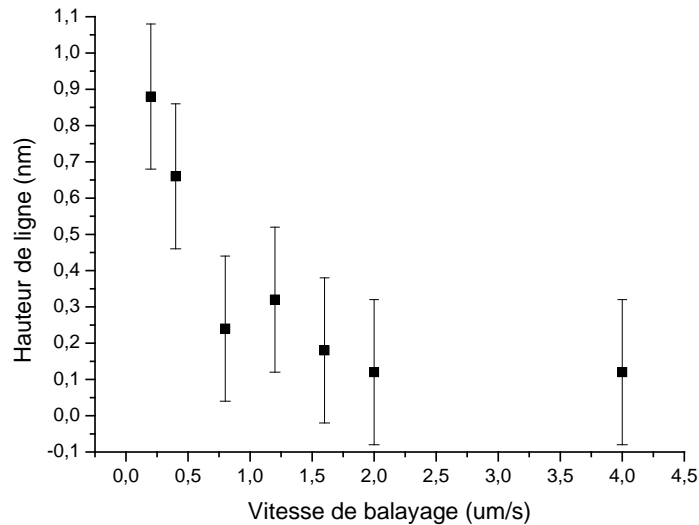


Figure 3.19 : Hauteur des lignes d'oxyde en fonction de la tension d'oxydation (Pointes Diamants, Humidité 50%, Tension -6.5V)

La Figure 3.20 quant à elle représente l'évolution de la largeur des lignes d'oxyde en fonction de la vitesse de balayage. Dans les études précédentes nous avons observé à chaque fois que la largeur des lignes d'oxyde semblait être indépendante des paramètres d'oxydation. En contradiction avec la littérature nous avons soulevé l'hypothèse que la précision de la mesure ne nous permettait pas d'observer des tendances concrètes. Or dans ce cas-là, la gamme de largeur de ligne va de 10 à 65 nm ce qui nous permet de mieux observer une possible tendance. Et en effet, nous observons une diminution de la largeur de ligne avec l'augmentation de la vitesse de balayage, ce qui est conforme aux travaux cités dans les études précédentes. Le fait que l'on réussisse à oxyder à une vitesse de balayage de $4\mu\text{m.s}^{-1}$ (c'est à dire 2ms/points) nous permet de réduire l'oxydation latérale de la couche de métal de façon importante. Par contre, cette fine résolution est contrebalancée par le fait que la hauteur de ligne correspondante est très faible. On ne peut alors pas être sûr de l'oxydation complète de la couche de titane.

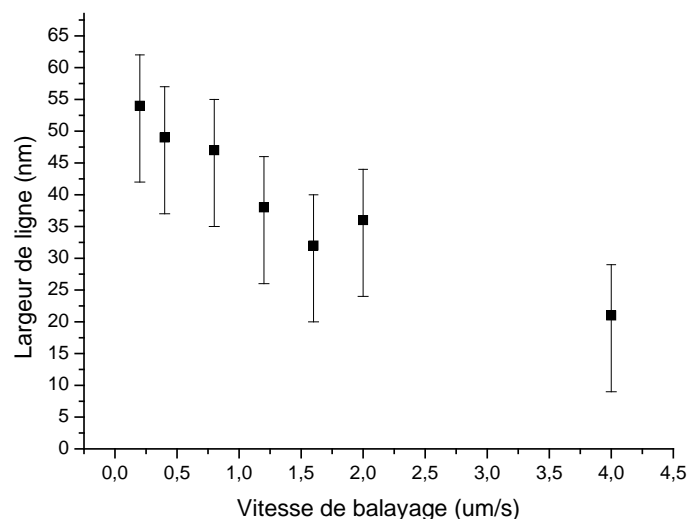


Figure 3.20 : Largeur des lignes d'oxyde en fonction de la tension d'oxydation (Pointes Diamants, Humidité 50%, Tension -6.5V, barre d'erreurs +8/-12 nm)

Ceci nous amène à dire que ces pointes ne semblent permettre une oxydation complète de la couche seulement pour des valeurs de vitesse de balayage lente. Or pour ces valeurs de vitesse de balayage, la hauteur correspondante reste faible en comparaison des résultats obtenus dans les précédentes études.

De plus, une des raisons pour laquelle nous avons choisi ces pointes diamants était leur résistance vis-à-vis du processus d'oxydation. Or, nous avons réalisé plusieurs clichés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) après anodisation localisée dans le but d'observer s'il y avait eu dégradation. Pour ce test nous n'avons sélectionné que des pointes ayant réalisé seulement quelques motifs d'oxyde. Un exemple de pointes après anodisation est présenté en Figure 3.21. Comme nous pouvons le voir sur les images, une forme de corole s'est formée au bout de la pointe. L'apparition de cette corole peut être due à une transformation de la pointe lors du processus d'oxydation. L'oxydation du diamant étant possible dans une atmosphère contenant de l'oxygène [30]. En effet, après mesure de cathodoluminescence nous avons observé que le revêtement des pointes diamants avait légèrement évolué, laissant envisager une réaction entre pointe et eau pendant le procédé LAO. C'est pour cette raison que nous avons seulement gardé les résultats présentant des hauteurs de motifs d'oxyde cohérent avec la stœchiométrie (c'est à dire pour une tension d'oxydation de -6.5V).

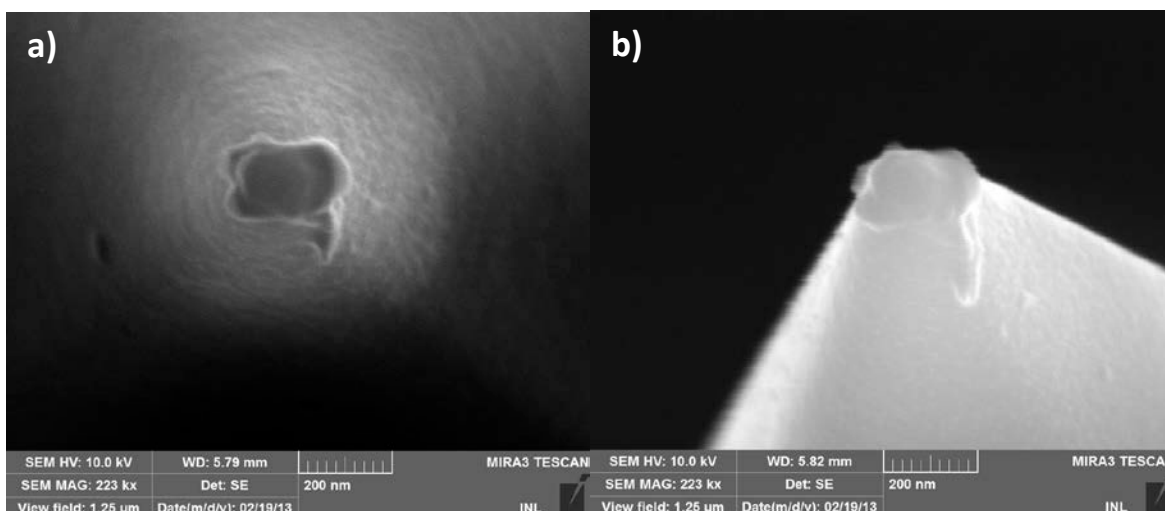


Figure 3.21: Images MEB d'une pointe AFM diamant après anodisation locale des couches de titane en vue de dessus (a) et en vue tiltée (b)

3.4 Conclusion

Nous allons donc maintenant statuer sur les différents résultats obtenus dans cette étude sur le phénomène d'oxydation par AFM. Nous commencerons par décrire l'impact des différents paramètres intrinsèques à l'oxydation sur ces deux valeurs spatiales puis nous concluons sur l'impact d'un changement de pointes ou de modes AFM. Les paramètres d'observations sont la largeur à mi-hauteur et la hauteur des lignes d'oxyde.

La largeur des lignes d'oxydes semblent être indépendante d'une grosse partie des paramètres testés dans cette étude (excepté pour le lot de pointes diamants) ce qui est plutôt une bonne chose pour la réalisation de futurs composants, permettant un contrôle plus facile de la résolution des motifs d'oxyde car ceux-ci ne sont dépendants que de l'humidité relative ambiante.

La hauteur de ligne quant à elle sera plus dépendante des paramètres d'oxydation. En effet, plus la tension d'oxydation est élevée (en valeur absolue), plus la hauteur des lignes est importante. De la même façon, plus le temps passé par point lors de l'écriture des lignes est élevé, plus la hauteur des lignes est importante. Comme la largeur, la hauteur de ligne est elle aussi influencée par l'humidité ambiante, plus cette dernière est élevée, plus les lignes sont hautes. De ces observations nous pouvons

en conclure que pour obtenir des hauteurs élevées, et donc s'assurer de l'oxydation complète de la couche, il faut : une tension d'oxydation importante et une vitesse de balayage lente.

Les modes de l'AFM ont aussi un impact sur la largeur et la hauteur. Les variations de largeur à mi-hauteur et de hauteur de ligne en mode contact et semi-contact sont similaires en fonction de la tension d'oxydation appliquée et de la vitesse de balayage utilisée. Le mode semi-contact offre toutefois une meilleure résolution avec des motifs plus fins. Les hauteurs de lignes quant à elles sont très proches. A noter toutefois que durant nos études sur les deux modes AFM nous avons eu moins de problèmes pour réaliser le processus d'oxydation en mode contact qu'en mode semi-contact.

L'étude sur les différents types de pointes soulève quant à elle plusieurs questions. Nous avons pu voir facilement que les pointes Pt-Si offraient un comportement vis-à-vis des paramètres d'oxydation très similaire à celui des pointes Pt-Ir. Contrairement aux pointes diamant qui présentaient un comportement différent mais moins intéressant en terme de réussite d'oxydation ou de résolution. Et c'est sur ce dernier point que nous allons revenir, à travers toutes ces études nous avons utilisé plusieurs paramètres de tension ou de vitesse de balayage mais lorsque l'on recoupe certains résultats pour un même type de pointe (les pointes Pt-Si notamment) nous pouvons voir deux choses :

- Tout d'abord à propos des résultats sur les largeurs d'oxyde, lorsque l'on compare les deux études menées avec des pointes PtSi (humidité et caractérisation en tension), nous justifions bien de l'effet de l'humidité et de la tension d'oxydation sur la largeur des motifs. En effet, dans l'étude sur l'humidité, la tension d'oxydation et l'humidité ambiante sont plus élevées que lors de la caractérisation en tension. Il en résulte des largeurs de ligne plus importantes, ce qui va dans le sens de ce que l'on a démontré.
- Dans le cas des hauteurs d'oxyde cette fois-ci, nous observons une incohérence. En effet, les valeurs d'humidité et de tension d'oxydation sont bien supérieures dans l'étude en humidité (-8V et >50%) et pourtant les valeurs de hauteur des lignes d'oxydes sont plus faibles que lors de l'étude en tension. Au vu des tendances que nous avons démontré, c'est à dire l'augmentation de la hauteur de ligne d'oxyde avec l'augmentation de la tension d'oxydation et de l'humidité, nous nous retrouvons avec une incohérence de ce point de vue-là.
- Le problème que nous avons eu avec les résultats sur la hauteur d'oxyde dans le cas des pointes PtSi pourraient s'expliquer de la façon suivante. L'épaisseur de métal déposé par évaporation peut varier de quelques nanomètres d'un dépôt à l'autre. Cette variation aussi faible soit-elle pourrait entraîner ce genre d'incohérences que nous avons observé. En effet,

en reprenant les calculs de stœchiométrie, une variation de la couche de métal d'un nanomètre entraînera une variation de la hauteur d'oxyde de 0.75 nm ce qui suffirait à expliquer les résultats. Ces résultats montrent alors en partie les limitations de la caractérisation de l'oxyde par une observation simple de la surface.

Pour finir, tous les résultats de ces études sur les différents types de pointes et modes AFM sont regroupés dans le Tableau 3.5. Les valeurs prises pour les colonnes largeur et hauteur ont été sélectionnées pour viser un rapport d'aspect le plus élevé possible. Nous prendrons tout de même les cas des hauteurs les plus importantes pour s'assurer de l'oxydation complète de la couche de métal.

En nous concentrant sur les rapports d'aspect, nous pouvons voir que les modes contact et semi-contact sont finalement assez proches. De tous ces résultats c'est le rapport d'aspect des pointes Pt-Si qui offrent des performances plus encourageantes que les deux autres lots de pointes. Il faut toutefois garder à l'esprit que ces résultats sont tous très dépendants des pointes AFM utilisées, tant sur la réussite de l'oxydation que le rapport d'aspect des motifs réalisés.

	Mode	Humidité relative (%)	Tension d'oxydation (V)	Vitesse de balayage ($\mu\text{m/s}$)	Hauteur (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)	Rapport d'aspect ($\times 10^{-3}$)
Pt-Ir	Contact	55%	[-4;-3]	[0.17;1.6]	1.8	55	38
	Semi-contact	55%	[-7;-5]	[0.4;2]	1.6	35	46
Pt-Si	Semi-contact	43%	[-6.8;-4.5]	0.4	2.2	21	105
Diamant	Semi-contact	50%	-6.5	[0.2;4]	0.9	55	16
					0.13	20	7

Tableau 3.5 : Bilan des résultats sur les pointes et modes AFM

Enfin ces études nous ont menés à la conclusion que le processus d'anodisation par AFM est dépendant de beaucoup de variables. Ce dernier présente une reproductibilité plutôt faible. En effet, il est parfois difficile de reproduire les exactes mêmes conditions d'une oxydation sur l'autre car la pointe

se modifie à chaque utilisation. De plus il est difficile de contrôler exactement le taux d'humidité réel présent sur la surface des échantillons. Nous avons aussi observé que l'oxydation en mode semi-contact a moins de chance de réussite qu'en mode contact.

3.5 Bibliographie

- [1] Lavielle L., La ville Saint Martin B., Perny G., Propriétés diélectriques apparentes de couches minces d'oxyde de titane amorphes synthétisées par condensation de plasmas froids, Thin solid films, v 8, pp 245 (1971)
- [2] Cambel V., Soltys J., The influence of sample conductivity on local anodic oxidation by the tip of atomic force microscope, J. of Appl. Phys., v 102, n 074315 (2007)
- [3] Ecoffey S., Morissette J.F., Jedidi N., Guilmain M., Nauenheim C., Drouin D., Ultrathin titanium passive devices fabrication, IEEE International conference on nanotechnology, pp 1689 (2011)
- [4] http://www.ntmdt.com/data/media/images/spm_basics/scanning_force_microscopy_sfm/cantilever-sample_force_interaction/elastic_interactions/effect_of_elastic_deformations/img03.jpg
- [5] <http://www.nanosensors.com/PointProbe-Plus-Electrostatic-Force-Microscopy-PtIr5-Coating-afm-tip-PPP-EFM>
- [6] Wang B., Woo C.H., Atomic force microscopy-induced electric field in ferroelectric thin films, J. of Appl. Phys., v 94, n 6, pp 4053 (2003)
- [7] Huh C., Park S.J., Atomic force microscope tip-induced anodization of titanium film for nanofabrication of oxide patterns, J. of Vac. Sci. Technol. B, v 18, n 1, pp 55-59 (1999)
- [8] Vullers R.J.M., Ahlskog M., Van Haesendonck C., Titanium nanostructures made by local oxidation with the atomic force microscope, Appl. Sur. Sci., v 144-145, pp 584 (1999)
- [9] Gwo S., Yeh C.L., Chen P.F., Chou Y.C., Chen T.T., Chao T.S., Hu S.F., Huang T.Y., Local electric-field-induced oxidation of titanium nitride films, Applied physics letter, v 74, n 8, pp 1090 (1999)

- [10] Tanyi E.K., Kolagani R.M., Srivastava P., Vanderlinde W., Yong G., Stumpf C., Schaefer D., Characterization of surface modification in atomic force microscope-induced nanolithography of oxygen deficient $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films, *AIP Advances*, v 4, n 127129 (2014)
- [11] Rius G., Lorenzoni M., Matsui S., Tanumura M., Perez-Murano F., Boosting the local anodic oxidation of silicon through carbon nanofiber atomic force microscopy probes, *Beilstein J. of Nanotechnol.*, v 6, pp 215 (2015)
- [12] R. Garcia, Field-Induced Nanoscale Water Bridges and Tip-Based Oxidation Nanolithography, p. 493-528, in "Nanoscale Liquid Interfaces: Wetting, Patterning, and Force Microscopy at the Molecular Scale", T. Ondarçulu, J. P. Aimé, Taylor and Francis Group, 780 p., ISBN 978-981-4316-45-3 (2012)
- [13] Irmer B., Kehrle M., Lorenz H., and Kotthaus J.P., Fabrication of Ti/TiO_x tunneling barriers by tapping mode atomic force microscopy induced local oxidation, *Appl. Phys. Lett.*, v 71, n 12, pp 1733 (1997)
- [14] Calleja M., Garcia R., Nano-oxidation of silicon surfaces by noncontact atomic-force microscopy: Size dependence on voltage and pulse duration, *Appl. Phys. Lett.*, v 76, n 23, pp 3427 (2000)
- [15] Tello M, Garcia R., Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact atomic-force microscopy methods, *Appl. Phys. Lett.*, v 79, n 3, pp 424 (2001)
- [16] Buyukkose S., Okur S., Aygun G., Local oxidation nanolithography on Hf thin films using atomic force microscopy (AFM), *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, v 42, n 105302, pp 7 (2009)
- [17] Choi Y.S., Wu X., Lee D.W., Selective nano-patterning of graphene using a heated atomic force microscope tip, *Review of scientific instruments*, v 85, n 045002 (2014)
- [18] Ozcan O., Hu W., Sitti M., Bain J., Ricketts D.S., Investigation of tip current and normal force measured simultaneously during local oxidation of titanium using dual-mode scanning probe microscopy, *Micro & Nano letters*, v 9, n 5, pp 332 (2014)
- [19] Garcia R., Calleja M., Rohrer H., Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges, *J. of Appl. Phys.*, v 86, n 4, pp 1898 (1999)
- [20] <http://www.nanosensors.com/Platinum-Silicide-Probes-Force-Modulation-Mode-PtSi-FM>

- [21] Garcia R., Calleja M., Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Nanofabrication and water bridged formation, *Appl. Phys. Lett.*, v 72, n 18, pp 2295 (1998)
- [22] Unal K., Aronsson B.O., Mugnier Y., Descouts P., Nanooxidation of titanium films with large atomically flat surfaces by means of voltage modulated scanning probe microscopy, *Surface and Interface Analysis*, v 34, pp 490 (2002)
- [23] Lévy R., Interactions intra et intermoléculaires, conformation des polymères adsorbés, transitions de phases sous étirement : Que peut-on apprendre des mesures de force ?, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, pp non renseigné (2002)
- [24] Nony L., Boisgard R., Aimé J.P., Nonlinear dynamical properties of an oscillating tip–cantilever system in the tapping mode, *J. of Che. Phys.*, v 111, n 4, pp 1615 (1999)
- [25] Garcia R., Perez R., Dynamic atomic force microscopy methods, *Surface Science Reports*, v 47, pp 197 (2002)
- [26] Dehzangi A., Larki F., Hutagalung S.D., Naseri M.G., Majlis B.Y., Navasery M., Hamid N.A., Noor M.M., Impact of Parameter Variation in Fabrication of Nanostructure by Atomic Force Microscopy Nanolithography, *Plos One*, v 8, n 6, e65409 (2013)
- [27] Kuramochi H., Ando K., Yokoyama H., Effect of humidity on nano-oxidation of p-Si(0 0 1) surface, *Surface Science*, v 542, pp 56 (2003)
- [28] Kuramochi H., Perez-Murano F., Dagata J.A., Yokoyama H., Faradaic current detection during anodic oxidation of the H-passivated p-Si(001) surface with controlled relative humidity, *Nanotechnology*, v 15, pp 297 (2004)
- [29] <http://www.ntmdt-tips.com/products/view/dcp20>
- [30] Ral'Chenko V.G., Korotushenko K.G., Smolin A.A., Loubnin E.N., Fine patterning of diamond films by laser-assisted chemical etching in oxygen, *Diamond and related materials*, v 4, pp 893 (1995)

Chapitre 4: Elaboration et caractérisation de jonctions Ti/TiO_x/Ti

Ce chapitre concerne la réalisation et la caractérisation de jonctions Ti/TiO_x/Ti fabriquées par anodisation localisée par AFM en nous basant sur les résultats obtenus dans le chapitre précédent. Ce chapitre se compose de plusieurs parties :

La première partie va porter sur l'élaboration des motifs au sein desquels est réalisée chaque jonction. Nous présenterons le design des masques que nous avons utilisés et les étapes de fabrication des motifs TLM puis des jonctions MIMs.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous présenterons les résultats obtenus sur la caractérisation du comportement des jonctions sous atmosphère ambiante. Nous verrons en effet que ces dernières présentent un phénomène de transformation irréversible. Nous présenterons d'abord les résultats issus de la caractérisation électrique sous atmosphère ambiante au travers de plusieurs expériences : des mesures de courant avec des rampes de tensions pour des durées de l'ordre de la minute, des mesures de courant à potentiel fixe pour des durées de l'ordre de l'heure et enfin des mesures de courant avec des rampes de tensions pour des durées de l'ordre de la milliseconde. Puis, nous présenterons les résultats issus de l'observation par microscopie électronique des jonctions en coupe transverse accompagnés d'analyses EDX et EELS, enfin nous rapporterons sur l'observation sous vide du phénomène à température ambiante et nous discuterons de l'ensemble de ces résultats.

Dans la troisième partie nous caractériserons les MIMs sous vide et en température afin de mettre en évidence les différents types de transport électronique au sein des composants. Dans cette partie nous ajusterons nos résultats de mesures avec différents mécanismes de conduction et discuterons des résultats obtenus.

La dernière partie sera axée sur la mise en œuvre de techniques de passivation et de recuit dans le but d'optimiser le comportement des jonctions. L'un des objectifs est de protéger la MIM sous atmosphère ambiante contre toute transformation irréversible. Le deuxième objectif, quant à lui, concerne l'amélioration des propriétés structurales, optiques et mécaniques de la MIM grâce à un recuit.

4.1 Echantillons

Les composants que nous fabriquons sont réalisés sur un wafer de silicium de 2 pouces et présentent plusieurs géométries que nous pouvons classer en quatre catégories :

- Les motifs Van der Pauw qui permettront des mesures de résistivité (VDP).
- Des motifs à trois électrodes pour la réalisation de structure SET (SET).
- Des motifs à quatre électrodes pour la caractérisation électrique en quatre pointes de structures MIMs (appelés NW ou MW selon les tailles de ces derniers).
- Des structures permettant la réalisation de motifs 3 et 4 électrodes en lithographie électronique (Mention EB).

Toutes ces géométries présenteront des tailles en longueur et en largeur variables.

4.1.1 Design des masques

Plusieurs masques ont été conçus pour permettre la fabrication des composants. Le masque principal définit la forme des composants constitués par la couche de quelques nm de titane. Un second masque permet de renforcer les zones de contact électrique avec une couche supplémentaire de métal si nécessaire. Le premier niveau de masque se divise en quatre quarts de masques, dont les différentes cellules sont rapportées dans le Tableau 4.1.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	SET1-10EB	SET1-5	NW1-24	SET1-20	SET1-20	SET1-20EB	SET1-5	NW1-24	SET1-20	SET1-20
B	SET2-10EB	SET1-5	NW2-24	SET2-20	SET2-20	SET2-20EB	SET1-5	NW2-24	SET2-20	SET2-20
C	SET3-10EB	SET3-10EB	NW3-24	SET3-20	SET3-20	SET3-20EB	SET3-20EB	NW3-24	SET3-20	SET3-20
D	SET4-10EB	SET4-10EB	NW4-24	SET4-20	SET4-20	SET4-20EB	SET4-20EB	NW4-24	SET4-20	SET4-20
E	SET5-10EB	SET5-10EB	NW5-24	SET5-20	SET5-20	SET5-20EB	SET5-20EB	NW5-24	SET5-20	SET5-20
F	NW1-24EB	MW10-96	NW1-12	SET1-10	SET1-10	NW1-24EB	MW10-96	NW1-12	SET1-10	SET1-10
G	NW2-24EB	MW5-192	NW2-12	SET2-10	SET2-10	NW2-24EB	MW5-192	NW2-12	SET2-10	SET2-10
H	NW3-24EB	MW10-192	NW5-48	SET3-10	SET3-10	NW3-24EB	MW10-192	NW5-48	SET3-10	SET3-10
I	NW4-24EB	VDP-250	NW10-48	SET4-10	SET4-10	NW4-24EB	VDP-250	NW10-48	SET4-10	SET4-10
J	NW5-24EB	VDP-500	NW5-96	SET5-10	SET5-10	NW5-24EB	VDP-500	NW5-96	SET5-10	SET5-10

Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif du motif élémentaire de cellules présente sur un quart de masque

La technologie disponible à l'INL nous permettant, en lithographie UV, de descendre à des résolutions de l'ordre du micromètre, des motifs de largeur 1µm correspondent à la plus petite largeur réalisée. Les deux dimensions données pour chaque composant Figure 4.1 correspondent

respectivement à la largeur et à la longueur des composants. Ainsi un NW 2-12 est un motif TLM de largeur nominale 2 μm et de longueur nominale 12 μm . Nous allons principalement nous intéresser à ce type de composants (NW ou MW) car ce sont ceux que nous avons utilisés afin de caractériser les jonctions.

Ces composants possèdent 4 électrodes, deux extérieures et deux intérieures permettant des mesures quatre pointes. Ce type de motif est aussi appelé TLM pour Transfer Length Method. Les électrodes rejoignent le microfil par des chemins d'amenés sachant que ces derniers, en plus des électrodes, sont métallisés afin d'obtenir un meilleur contact. On peut retrouver un schéma d'un composant NW dans la Figure 4.1.

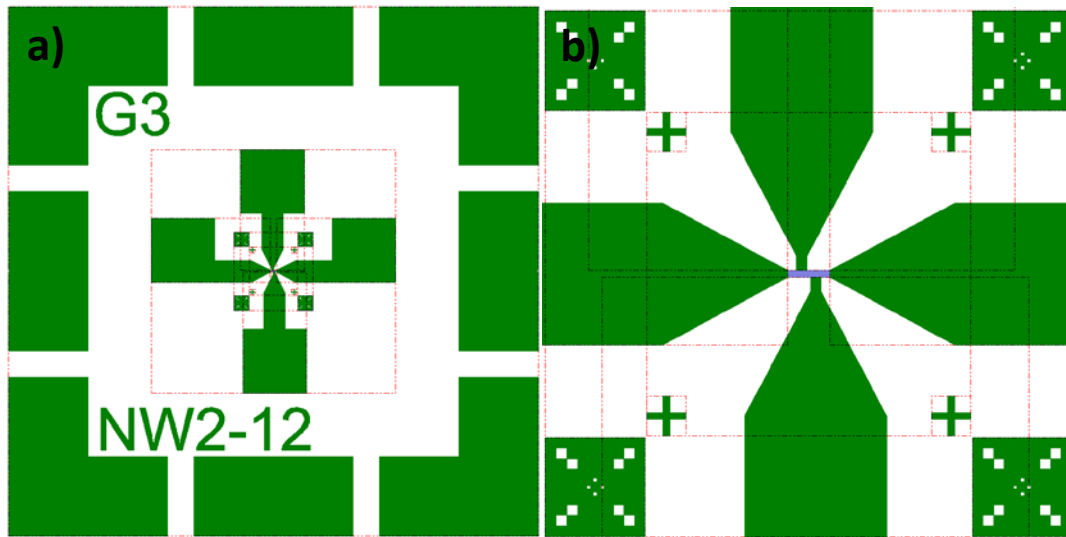


Figure 4.1 : Schéma d'un composant NW. Vue d'ensemble a) et zoom sur la partie centrale b).

La Figure 4.1 a) représente un exemple de composant du masque : la localisation de cette cellule sur le masque est indiquée en haut (G3) et la description du composant en bas (NW2-24). La cellule est entourée d'un bandeau discontinu permettant de délimiter les composants et de faciliter une éventuelle opération de microsoudure. L'image a), qui est un zoom de la précédente, montre le motif TLM avec la couche de métal qui renforce les contacts (masque 2, en vert) ainsi que la couche fine et continue de titane (masque 1, en bleu). A noter, même si cela ne se voit pas sur cette figure, que la couche fine de métal (en bleu) est également présente sous la couche métallique qui renforce les contacts électriques (en vert). Nous retrouvons les quatre chemins d'amenée, avec différents d'alignement dont la résolution la plus faible est le 1 micromètre.

4.1.2 Etapes du procédé de fabrication

Nous allons maintenant aborder brièvement la partie réalisation des composants de base qui vont être oxydés par AFM. Ci-dessous nous décrivons les différentes étapes du processus de fabrication des échantillons 2 pouces :

- Nettoyage acétone et éthanol des wafers de silicium de type p, de résistivité 0.5-1 Ω .cm, comportant une couche d'oxyde thermique de silicium (500 nm).
- Dépôt de promoteur d'adhérence et de la résine AZ5214E [1] à l'aide d'une tournette. Le dépôt se fait à des vitesses assez élevées afin d'obtenir une couche de résine d'environ 1 micron, ce qui est recommandé pour obtenir des motifs fins.
- Séchage de la résine.
- Première insolation pour définir les motifs dans la résine.
- Recuit d'inversion car nous utilisons ici la résine en négatif.
- Insolation pleine plaque.
- Développement de la résine pour faire apparaître les composants.
- Dépôt de métal par évaporation assisté par canon à électrons (5 nm pour le titane).
- Lift-off, c'est-à-dire retrait du métal en surplus par dissolution de la résine dans l'acétone.

Dans le cas où nous voulons renforcer les contacts métalliques des électrodes nous devons répéter ces étapes technologiques. Les motifs du 2nd masque seront alignés sur ceux définis par le 1^{er} masque grâce aux motifs d'alignement. Des micrographies optiques des échantillons à l'issue des étapes technologiques sont montrées en Figure 4.2 [2].

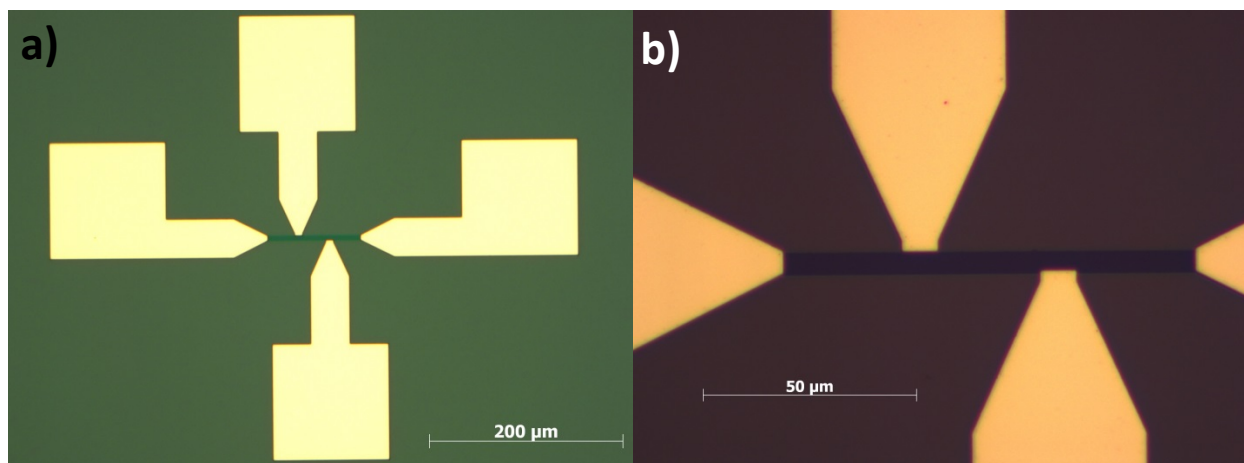


Figure 4.2 : Micrographies optiques d'un composant à l'issue du procédé de fabrication a) avec un zoom sur la partie utile du composant b)

L'observation par AFM, dont la résolution est bien meilleure que celle du microscope optique, montre la présence de « bords » légèrement relevés sur les côtés des lignes comme sur la Figure 4.3.

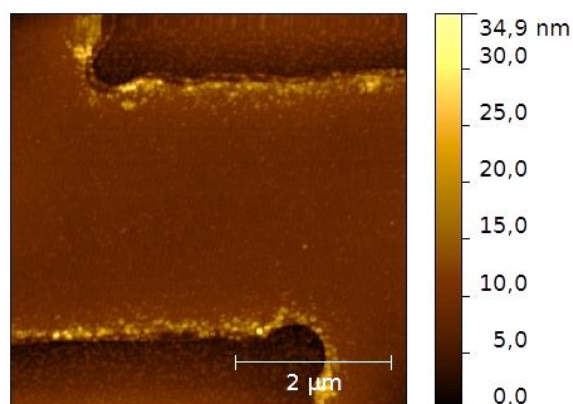


Figure 4.3 : Image AFM topographique de la partie centrale d'un composant TLM à l'issue des étapes technologiques de fabrication.

Ces bords relevés pourraient être dus à un « undercut » pas assez prononcé. L'« undercut » est la forme (en coupe) que prend la résine aux bords des motifs qu'elle définit. Si l'« undercut » ne montre pas une forme de trapèze bien marquée alors il est possible que pendant le processus de lift-off le titane excédentaire ne s'enlève pas bien et forme ces bords relevés, comme montré en Figure 4.4. Le titane étant une très bonne couche d'accroche, il se décroche difficilement. Ces bords sont faits de métal : leur largeur est de l'ordre de la centaine de nanomètres pour une hauteur d'environ 10nm. Ils ne

dérangeront donc pas pour le processus d'oxydation par AFM. On peut également noter, au niveau des ordres de grandeur, le facteur de l'ordre de 200 entre l'épaisseur de la couche métallique et celle de la résine.

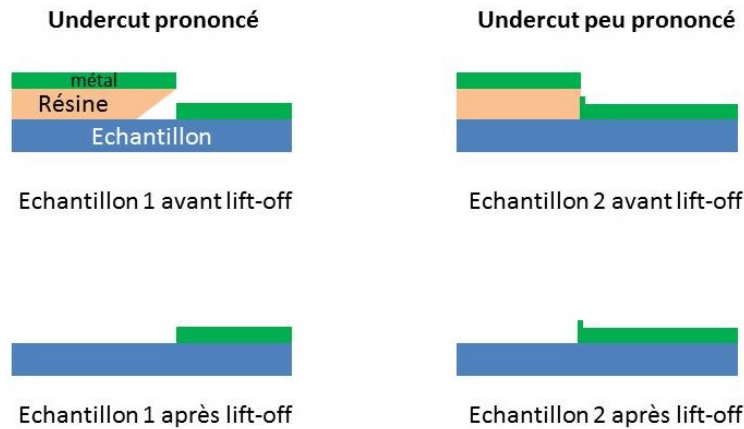


Figure 4.4: Exemple de lift-off avec un « undercut » prononcé et peu prononcé

A l'issue de leur fabrication, les pads des composants TLM sont reliés électriquement à l'AFM au moyen de laque d'argent afin de pouvoir réaliser la ligne transverse de TiO_x par anodisation localisée. Après l'oxydation, l'échantillon est nettoyé à l'acétone et à l'éthanol pour enlever toute trace de laque d'argent. Une image topographique AFM d'un composant TLM comportant une jonction $\text{Ti}/\text{TiO}_x/\text{Ti}$ à l'issue de la dernière étape de fabrication est montrée sur la Figure 4.5.

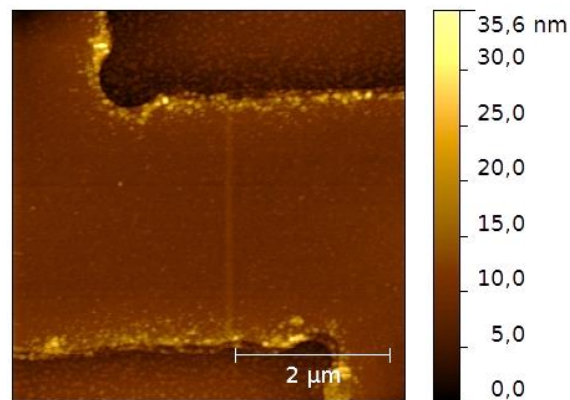


Figure 4.5 : Image AFM topographique de la partie centrale d'un composant TLM après l'anodisation localisée d'une ligne transverse de TiO_x . La largeur à mi-hauteur de la ligne de TiO_x est de 85 nm

Les jonctions MIMs ont été réalisées à la fois en mode semi-contact et en mode contact. Des problèmes de reproductibilité avec le mode semi-contact nous ont obligé à travailler aussi en mode contact pour assurer la réalisation d'une jonction. De plus, jusque-là nous ne pouvions pas être totalement certains que les couches de titane étaient complètement oxydées. Nous avons donc pu nous rendre compte par des caractérisations électriques que certaines jonctions n'étaient pas totalement oxydées car les caractéristiques observées étaient alors linéaires, et ce, même à basse température. Pour résoudre ce problème, nous avons choisis de se placer dans des conditions d'oxydation très favorable (haute tension d'oxydation, faible vitesse d'écriture, humidité relative élevée et mode contact), quitte à avoir une résolution plus grossière des motifs d'oxyde.

4.2 Observation et étude d'une transformation irréversible

4.2.1 Convention pour les mesures électriques

Comme mentionné au chapitre 2, les mesures électriques ont été faites sur un banc de mesure quatre pointes et toutes les mesures ont été faites sous atmosphère ambiante dans une pièce climatisée. La résistance de la ligne de titane est mesurée avant oxydation afin de connaître la résistivité du composant (et permet de vérifier que la caractéristique est ohmique). Le potentiel est appliqué sur une des électrodes externes du composant tandis que le potentiel de l'autre électrode externe est imposé à la masse. Les deux électrodes internes ont un courant imposé à 0 A et servent à mesurer la différence de potentiel au plus proche de la jonction.

Un schéma des conventions utilisées dans les mesures est montré en Figure 4.6. V_{ext} est la différence de potentiel entre les électrodes extérieures gauche et la droite, V_{int} la différence de potentiel entre les électrodes intérieures gauche et la droite et I_{ext} le courant imposé par la tension V_{ext} traversant la jonction. Les tensions imposées sont des rampes de 0V à 20V en « dual sweep », c'est-à-dire avec un retour à 0V.

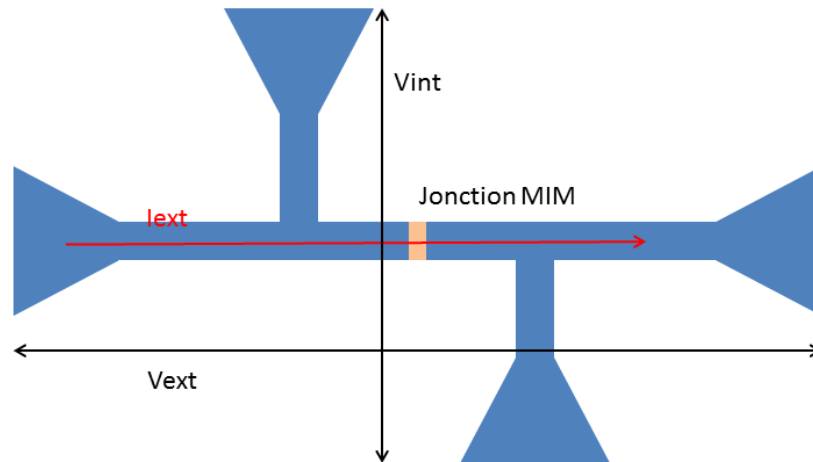


Figure 4.6 : Schéma définissant les grandeurs utilisées dans les mesures électriques

4.2.2 Mesures électriques sous atmosphère ambiante

Dans les sous-parties suivantes nous présenterons les résultats obtenus sur plusieurs types de mesures électriques sous atmosphère ambiante. En effet, trois types de mesures ont été réalisés, des mesures $I(V)$ dites statiques, des mesures $I(t)$ à potentiel fixe et enfin des mesures $I(V)$ dites rapides. Dans les trois types de mesure nous mesurons le courant traversant la jonction. Dans le premier cas nous imposons une rampe de tension sur une durée de quelques minutes, dans le second cas la tension aux bornes de la jonction est fixée à une valeur donnée pendant plusieurs heures et dans le dernier cas nous imposons une rampe de tension aux bornes de la jonction pendant quelques millisecondes.

4.2.2.1 Caractéristiques $I(V)$ statiques

Les premières mesures électriques ont été faites sur deux jonctions différentes référencées B8 (NW 2-24) et G8 (NW 2-12), on peut observer les deux MIMs avant stress électrique sur la Figure 4.7.

Les caractéristiques spatiales des deux jonctions sont les suivantes, G8 (NW 2-12) a pour largeur 60 nm et pour hauteur 1.5nm tandis que B8 (NW 2-24) a pour largeur 82nm et pour hauteur 3.1nm. La MIM G8 (NW 2-12) a été réalisée en mode semi-contact avec comme paramètres d'oxydation, 70% d'humidité, -8V de tension d'oxydation et une vitesse d'écriture de $0.4 \mu\text{m.s}^{-1}$. Quant à la MIM B8 (NW 2-24) elle a été réalisé en mode contact avec pour paramètres d'oxydation, une humidité relative de 69%, une tension d'oxydation de -6V et une vitesse d'écriture de $0.2 \mu\text{m.s}^{-1}$.

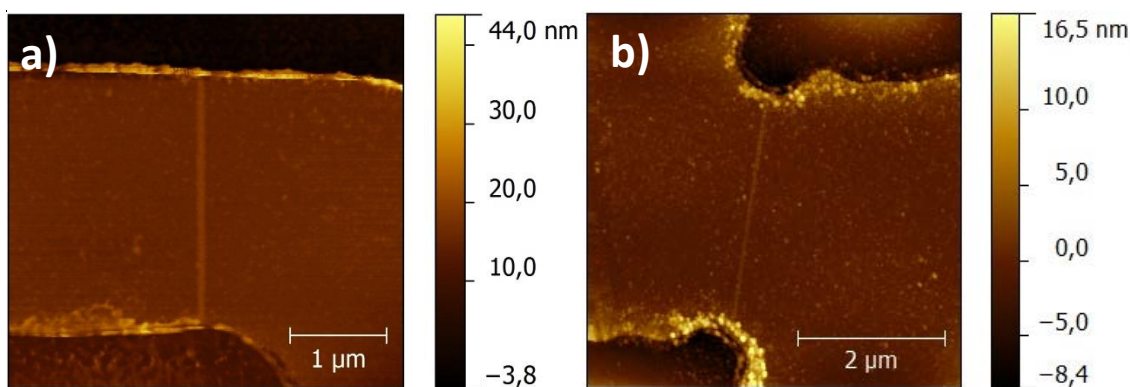


Figure 4.7 : Images AFM des MIMs B8 (NW 2-24) a) et G8 (NW 2-12) b)

Les caractéristiques électriques $I(V)$ issues de la mesure sont présentées en Figure 4.8 où les deux courbes sont superposées. La tension appliquée va de 0 à 20V (en « dual sweep ») avec une rampe de $0.4V.s^{-1}$ pour la B8 et $15mV.s^{-1}$ pour la G8, soit 20V atteints en 50 s pour la B8 et en environ 22 minutes pour la G8. Le sens dans lequel la courbe est décrite est indiqué par les flèches bleues.

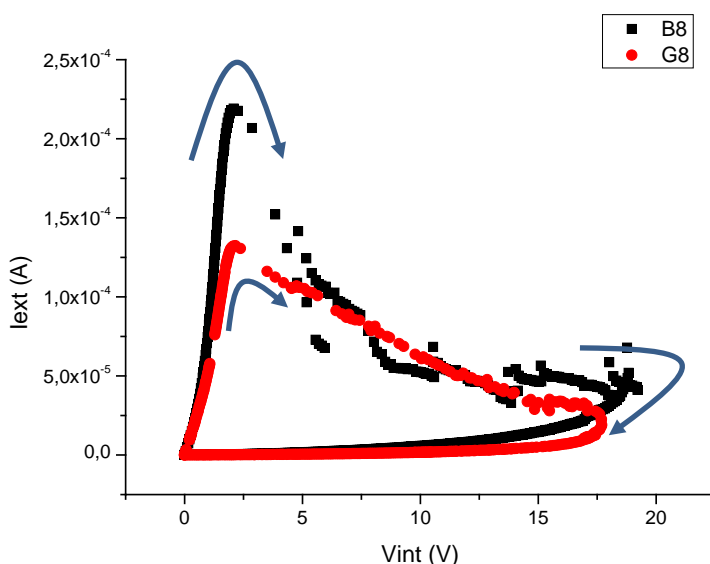


Figure 4.8 : Caractéristiques $I(V)$ de l'aller-retour 0V-20V sur les jonctions B8 (NW 2-24) et G8 (NW 2-12).

On observe alors quelque chose d'assez particulier. En effet, le courant augmente de plus en plus avec la tension jusqu'à atteindre une tension de seuil (environ 2V pour les deux courbes) à partir de laquelle le courant va dramatiquement dégringoler jusqu'à des valeurs beaucoup plus basses. En termes de densité de courant et de champ électrique, les valeurs du point seuil sont assez proches pour les deux composants : j vaut $7.10^{10} A.m^{-2}$ et E vaut $3.10^7 V.m^{-1}$ pour le composant B8, contre $2.10^{10} A.m^{-2}$ et

$2 \cdot 10^7 \text{ V.m}^{-1}$ pour le composant G8 (le champ électrique et la densité de courant sont calculées à l'aide des données mesurées à l'AFM et l'épaisseur de titane est mesuré d'après les coupes transversales par TEM).

Sur le retour nous n'avons quasiment plus de courant qui parcourt la MIM (de l'ordre de la centaine de nanoampère). Les images AFM des deux jonctions réalisées pour constater si elles avaient évoluées durant la mesure sont données en Figure 4.9.

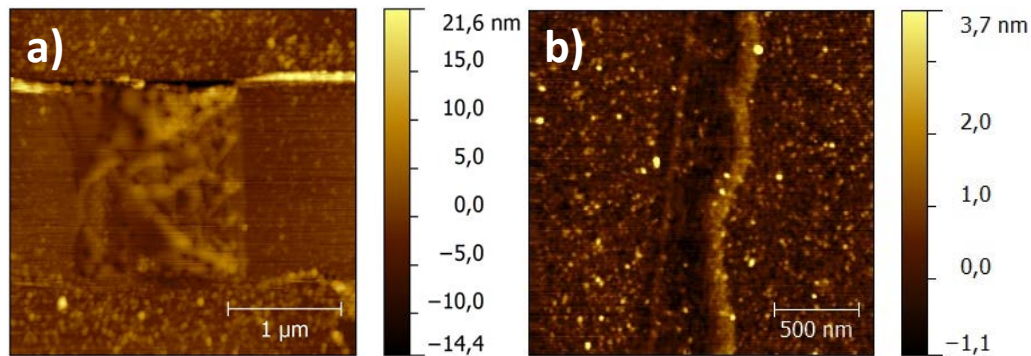


Figure 4.9 : Images AFM des B8 (NW 2-24) a) et G8 (NW 2-12) b) après stress électrique.

Les jonctions présentent alors des caractéristiques spatiales différentes. Dans le premier cas la MIM B8 (NW 2-24) a atteint une largeur de l'ordre de $1.5 \mu\text{m}$ soit environ 18 fois sa largeur initiale,, tandis que la MIM G8 (NW 2-12) a formé un bourrelet sur sa droite d'environ 200 nm de large tandis que la jonction d'origine est devenue plus petite avec une largeur de 40nm et une hauteur de 0.7nm. De plus nous observons un phénomène de dédoublement pour la MIM G8 (NW 2-12) tandis que la MIM B8 (NW 2-24) ne présente qu'une grosse protubérance. Cela peut venir du temps de mesure qui diffère entre ces deux expériences. En effet, pour la MIM B8 (NW 2-24) la mesure a duré 1min40 tandis que la mesure a duré 45min pour la MIM G8 (NW 2-12). Une autre hypothèse concerne la différence de taux d'humidité qui n'est pas contrôlé dans la salle de caractérisation. On notera de plus que toutes ces transformations se font dans le sens des potentiels croissants imposés lors de la caractérisation électrique, et suivent donc le sens des électrons. Dans le cas de la MIM G8 (NW 2-12) les tensions V_{ext} et V_{int} ont été inversées, c'est pour cela que le bourrelet se développe à droite et non à gauche.

Ce type de comportement s'est reproduit à l'identique sur d'autres composants. A chaque fois les MIMs se transforment avec un point de virage dans leur caractéristique $I(V)$ aux alentours de 2V, soit en termes de densité de courant $\approx 10^{10} \text{ A.m}^{-2}$ et en termes de champ électrique $\approx 10^7 \text{ V.m}^{-1}$. Le fait que

les jonctions grandissent après stress électrique en termes de largeur et/ou volume pointe vers l'hypothèse d'un phénomène d'électro-migration.

Afin de s'assurer que la transformation a cessé, nous avons reproduit la même montée en tension sur les composants déjà stressés. Les résultats sont présentés Figure 4.10 pour la MIM G8. Comme nous pouvons le voir, le retour du premier stress sur la caractéristique I(V) se superpose tout à fait à l'aller et au retour du deuxième stress, ce qui permet d'en déduire que la MIM s'est stabilisée. De plus, nous avons réalisé d'autres caractéristiques cette fois-ci de 0V à -20V afin de constater si la MIM se retransformait. Ces caractéristiques ont montré que le courant traversant la jonction reste toujours du même ordre de grandeur. Nous n'observons d'ailleurs aucune transformation inverse à l'AFM, ce qui montre que la transformation de la jonction s'est stabilisée et est irréversible.

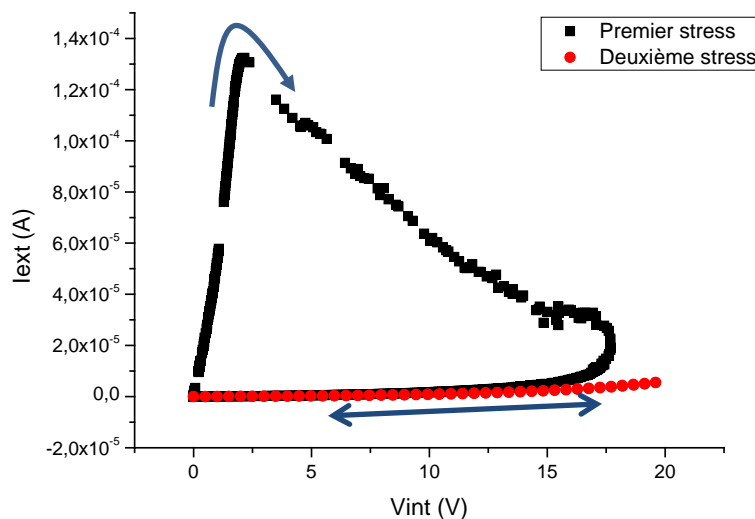


Figure 4.10 : Caractéristique I(V) pour deux stress identiques consécutifs sur la MIM G8 (NW 2-12)

Pour analyser les mécanismes de conduction mis en jeu dans la jonction sous atmosphère ambiante, nous avons travaillé sur les premières caractéristiques des deux premières MIMs B8 (NW 2-24) et G8 (NW 2-12). Nous avons principalement cherché à ajuster le début et la fin de la caractéristique I(V), c'est-à-dire la partie avant transformation (avant le seuil critique de 2V) et la partie retour de la courbe où l'on a pu voir que la MIM s'était stabilisé. Les excursions de courant entre les deux laissent penser que la transformation de la ligne se déroule à ce moment-là.

Afin de choisir un mécanisme de conduction adapté, nous faisons l'hypothèse que la transformation morphologique de la jonction est due à un déplacement de matière et à l'introduction d'atomes. En reprenant alors les différents types de conductions dans un diélectrique que nous avons vu dans le premier chapitre, nous avons noté que la conduction par courant ionique correspondait le mieux à cette hypothèse.

Pour ajuster les courbes de mesures nous avons utilisé une analyse mathématique sous OriginPro 8.5.1 grâce à l'outil de fit de courbes non linéaires. Le fit a été réalisé en jouant sur deux paramètres spécifiques, le paramètre l (distance entre deux puits de potentiel) et le paramètre J_0 qui est la densité de courant de référence. L'expression du courant ionique est donnée dans l'équation (1) avec l'expression du paramètre J_0 (2) [3]:

$$J = J_0 \sinh\left(\frac{qlE}{kT}\right) \quad (1)$$

$$J_0 = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

Avec A une constante en $A.m^{-2}$ et E_a l'énergie d'activation. Les valeurs d'initialisation des paramètres l et J_0 pour le premier fit sont données ci-dessous :

- J_0 : $1 \times 10^9 A.m^{-2}$
- l : $1 \times 10^{-10} m$

Les bornes des paramètres sur le fit sont les suivantes :

$$0 \leq J_0 \leq 3 \times 10^{10} A.m^{-2}$$

$$0 \leq l \leq 82 \times 10^{-9} m$$

La valeur maximale de J_0 a été prise en fonction de la valeur maximale de J dans nos mesures et la borne supérieure de l correspond à la largeur de la jonction (82nm). Afin d'ajuster directement les caractéristiques électriques en fonction de la densité de courant nous avons pris les valeurs de sections ci-dessous :

- Epaisseur e : 2nm
- Section S : $1.82 \mu m$

La tolérance sur les itérations est de 10^{-9} . Le premier fit a donc été réalisé sur la première partie de la courbe pour des valeurs de champs électriques inférieures à $1.6 \times 10^7 \text{ V.m}^{-1}$ ($\approx 1.3\text{V}$). Les résultats du fit sont présentés dans la Figure 4.11.

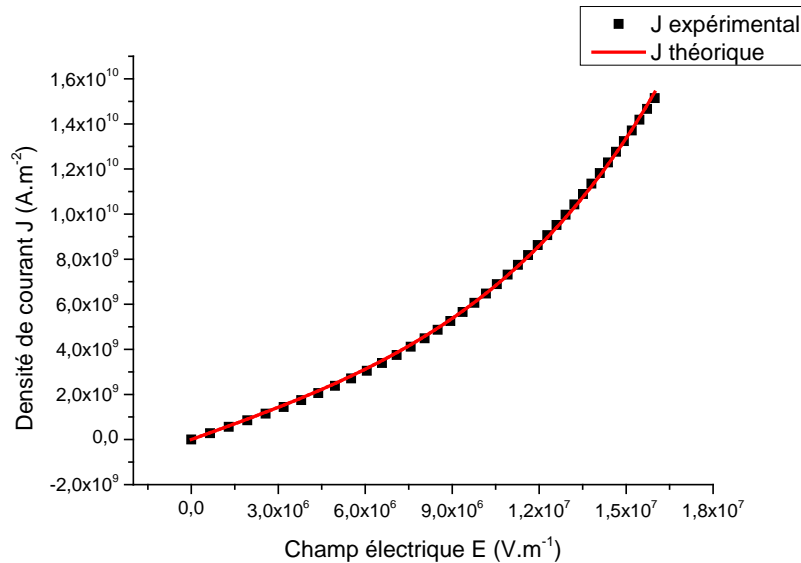


Figure 4.11 : Ajustement du courant ionique sur la première partie du stress électrique du composant B8 (NW 2-24)

Les valeurs des paramètres trouvés pour le fit sont présentées dans le Tableau 4.2 avec leurs erreurs standard respectives.

Paramètres	Erreur standard
$l=3.63 \text{ nm}$	2.61×10^{-11}
$J_0=7.35 \times 10^9 \text{ A.m}^{-2}$	4.81×10^7

Tableau 4.2: Extraction des paramètres de l'ajustement sur le début de la courbe

La valeur de J_0 reste dans l'ordre de grandeur des valeurs de densité de courant expérimentales et la valeur de l est bien inférieure à la largeur de la jonction B8 (NW 2-24) de 82nm. Elle est de plus cohérente avec la littérature, qui évalue la distance entre les défauts d'oxygènes de l'ordre de quelques nanomètres [4-6].

Nous allons maintenant travailler sur la partie retour de la courbe. Dans ce cas-là nous avons pris comme largeur de ligne 1.5 micron. En effet, nous avons montré la stabilité de la ligne sur la fin de la mesure (Figure 4.10) et c'est pourquoi nous nous sommes basés sur la largeur mesurée à l'AFM après

transformation de la jonction. Nous faisons l'hypothèse que même si l'on observe des excursions de hauteurs sur la boursoufflure de 1.5 micromètres en image AFM, la section utile de la MIM qui est traversé par le courant J_{ext} est la même qu'avant la transformation de la jonction.

Nous faisons aussi l'hypothèse que les boursoufflures constatées après stress électrique correspondent à de l'oxyde de titane. Nous avons sélectionné, de la même façon que précédemment, tous les points de mesures pour des valeurs de E inférieures à $1.6 \times 10^7 \text{ V.m}^{-1}$ ($\approx 16 \text{ V}$). Nous avons gardé la même initialisation des paramètres de fit, seule la borne supérieure du paramètre l a changé pour être égale à la largeur de la jonction mesurée, c'est-à-dire 1 micron. La tolérance sur les itérations est de 10^{-9} . La courbe de fit est présentée en Figure 4.12 Et les paramètres extraits sont présentés dans le Tableau 4.3.

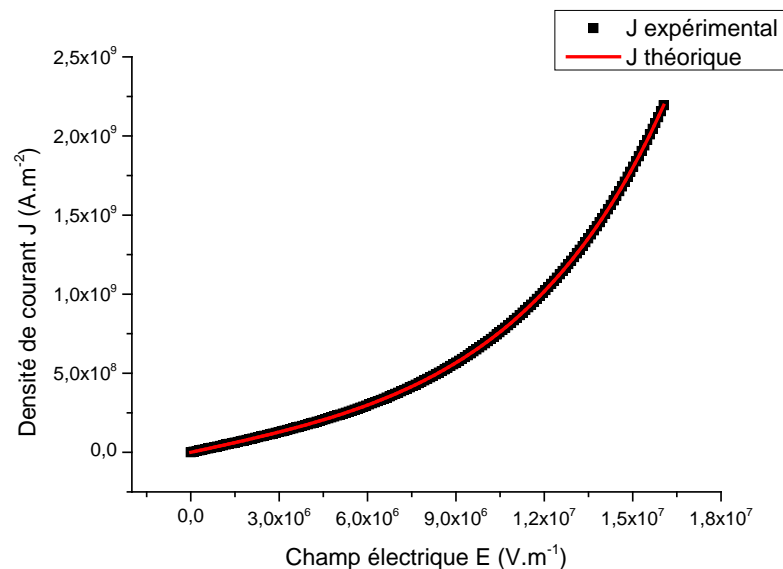


Figure 4.12: Ajustement du courant ionique sur la dernière partie du stress électrique après transformation

Paramètres	Erreur standard
$l=4.85 \text{ nm}$	3.79×10^{-25}
$J_0=2.17 \times 10^8 \text{ A.m}^{-2}$	4.49×10^{-8}

Tableau 4.3: Extraction des paramètres du fit sur la fin de la courbe

La densité de courant de référence est inférieure à ce que nous avons trouvé précédemment, ce qui reste cohérent étant donné que la jonction a beaucoup grossi et que moins de courant la traverse.

De plus, il respecte l'ordre de grandeur de la densité de courant expérimental. Le paramètre I quant à lui a légèrement augmenté, il reste cependant toujours inférieur à la largeur de la jonction et présente une valeur proche de ce que nous avons trouvé précédemment sur la première partie du stress électrique.

De ces résultats nous pouvons en déduire que le mécanisme de conduction ionique transcrit relativement bien et de manière cohérente les résultats observés lors de la caractérisation électrique de la MIM, nous permettant de statuer que c'est le mécanisme majoritaire sous atmosphère ambiante.

4.2.2.2 Stress électriques à potentiel fixe

Dans les sous-parties suivantes nous allons essayer de comprendre quels sont les éléments déclencheurs de la transformation des jonctions sous atmosphère ambiante. Nous imposerons une tension constante aux bornes de la jonction sur de très longues périodes de temps (de l'ordre de l'heure) et observerons par AFM le changement morphologique de la jonction.

❖ *Protocole*

Dans cette expérience, nous nous sommes replacés dans la configuration 4 pointes vue précédemment en mesurant toujours la tension aux bornes de la jonction grâce aux électrodes intérieures. Le but de cette expérience était de regarder l'influence d'un palier de tension sur la transformation de la MIM. Nous avons imposé une tension sur les pads extérieurs et mesurés le courant traversant la jonction sur une période de temps de plus d'une heure. Lorsque le courant traversant la jonction se mettait à varier, nous attendions qu'il se stabilise. Si le courant restait relativement stable durant toute l'expérience alors nous augmentions le seuil de tension imposée pour la mesure suivante et ainsi de suite.

Un exemple de courant stabilisé a) et de courant diminuant b) est présenté en Figure 4.13. Les excursions de courant sur les deux graphiques sont dues à des problèmes de contact pointe-échantillon.

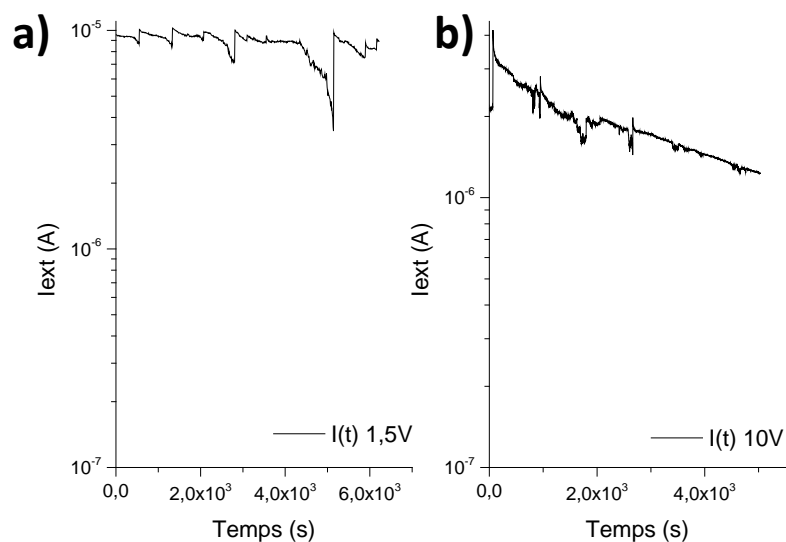


Figure 4.13: Exemples d' $I(t)$ représentant un courant stabilisé a) et une diminution du courant b)

Nous sommes partis de 0.1V jusqu'à 20V avec des paliers de plus en plus importants, en restant sous atmosphère ambiante. La MIM utilisé dans cette expérience est une D8 (NW 4-24) avec une largeur de ligne de 50nm et une hauteur de 2nm environ. Les conditions d'oxydation utilisées pour la réalisation de cette MIM sont les suivantes: tension d'oxydation -8V, vitesse d'écriture $0.2\mu\text{m.s}^{-1}$ à une humidité relative de 60%. C'est le mode semi-contact qui a été utilisé pour la réalisation de cette MIM. Une image de la MIM avant tout stress électrique est visible en Figure 4.14.

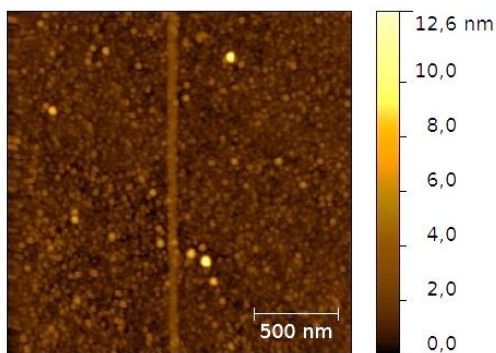


Figure 4.14: Image topographique AFM de la MIM D8 (NW 4-24) avant stress électrique

❖ Résultats expérimentaux

Les images AFM de la jonction à différentes étapes de l'expérience sont rapportées Figure 4.15. Toutes les images présentes sur cette figure ont été prises après d'importantes fluctuations du courant traversant la MIM pendant la mesure $I(t)$. La première image a) montre l'ouverture de la MIM avec un trou de 400 nm de long après un premier seuil atteint à 1.5V, correspondant à un champ électrique de l'ordre de 3.10^7 V.m^{-1} . La largeur de la ligne est toujours de 50 nm. Il est possible que l'ouverture de ce trou soit due à la diffusion de l'oxygène de la jonction dans la couche de titane. La deuxième image b) montre la jonction après un seuil de 3V. Le trou est toujours présent avec une largeur moindre de 380 nm et une largeur de ligne légèrement augmentée de 55 nm. La troisième image c) montre un seuil à 7V avec une largeur de trou de 415 nm et une largeur de ligne de 110 nm. La largeur du trou semble donc fluctuer. La largeur de la ligne quant à elle continue d'augmenter. La quatrième image d) montre un seuil pour une valeur de tension de 11V avec une largeur de trou de 440 nm et une largeur de ligne de 176nm. La ligne commence à se reboucher autour du trou. La cinquième image e) montre un seuil de 15V avec une largeur de trou de 380 nm et une largeur de ligne 260 nm. On notera que la ligne s'est totalement rebouchée autour du trou ainsi que. La largeur de ligne continue de grossir. La dernière image f) montre la MIM après la fin des différentes mesures jusqu'à 20V. La largeur du trou s'est réduite à 280 nm et la largeur de la ligne a atteint 510 nm. La hauteur de la ligne a globalement baissé aussi jusqu'à 1.3nm. Un résumé de ces résultats est présenté dans le Tableau 4.4.

Seuil (V)	Courant (A)	Largeur du trou (nm)	Largeur de la jonction (nm)	Densité de courant (A.m^{-2})
1.5	$3.5 \cdot 10^{-6}$	400	50	$6.2 \cdot 10^8$
3	$2 \cdot 10^{-5}$	380	55	$2.6 \cdot 10^{10}$
7	$6 \cdot 10^{-6}$	415	110	$7.2 \cdot 10^9$
11	$8.8 \cdot 10^{-7}$	440	176	10^9
15	$7 \cdot 10^{-7}$	380	260	$9.2 \cdot 10^8$
20	$1 \cdot 10^{-7}$	280	510	$1.7 \cdot 10^8$

Tableau 4.4 : Résumé des résultats sur les mesures $I(t)$ à potentiel fixe

Quant à la résistance de la jonction, cette dernière augmente à chaque seuil que nous avons cité précédemment. Finalement, elle augmentera de façon continue sur les dernières mesures $I(t)$.

De cette expérience nous pouvons conclure que le potentiel appliqué aux bornes de la MIM, ainsi que le champ électrique et/ou la densité de courant semblent être des paramètres très importants dans le déclenchement de l'accroissement de la MIM. En effet, c'est seulement après le dépassement de certaines tensions/courants de seuil que la transformation de la MIM s'est déclenchée. De plus, sachant que la jonction est soumise à un champ électrique pendant plus d'une heure, nous pouvons dire que le déclenchement de la transformation de la jonction n'est pas dû à l'accumulation de charges dans la jonction. Nous reviendrons sur l'interprétation de ces résultats et l'analogie avec certains résultats de la littérature dans le paragraphe 4.2.5.

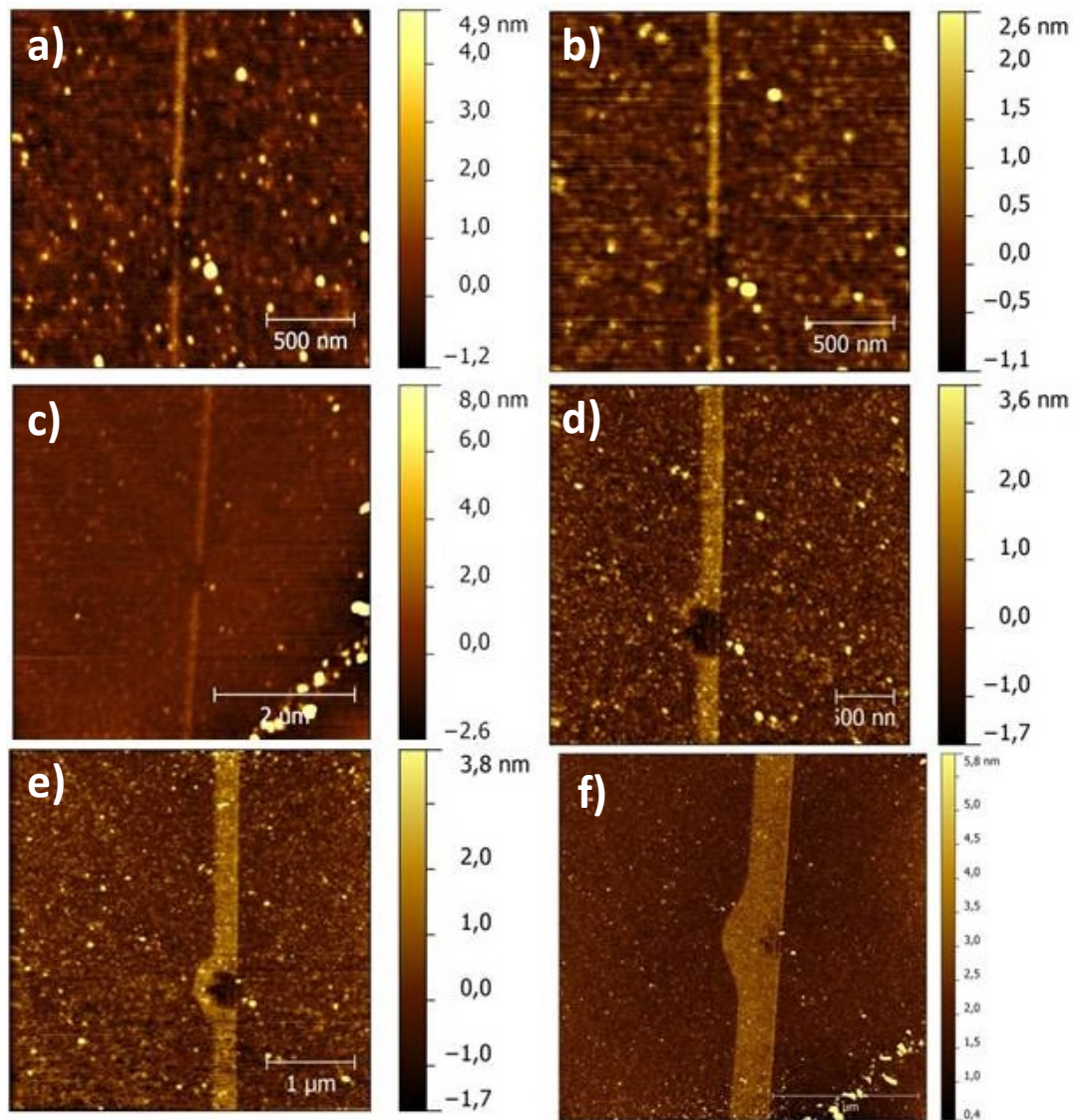


Figure 4.16 : Images AFM de l'évolution de la MIM D8 (NW 4-24) à après différents seuils de tension : 1.5V a), 3V b), 7V c), 11V d), 15V e) et 20V f).

4.2.2.3 Caractéristiques I(V) rapides

La dernière partie des mesures électriques sous air se rapporte à la dynamique de la transformation observée.

❖ *Protocole*

Pour cette expérience nous nous sommes servis du banc de mesure dynamique présenté dans le Chapitre 2 pour mettre en place des I(V) aller-retour de 0V à 20V rapides : les cycles de mesures se décomposent en une montée de 0V à 20V et une descente de 20V à 0V durant 1ms chacune. En raison de problèmes de contacts, nous n'avons pu relever que la tension appliquée sur les électrodes extérieures sans avoir accès à la valeur de la tension aux bornes de la jonction.

Dans les expériences précédentes, nous ne prenions pas en compte les résistances de contact et des chemins d'amenée dans la mesure. On peut noter que la résistance de la jonction augmentant fortement lorsqu'elle se transforme, cette dernière devient très importante devant les deux résistances parasites, entraînant alors l'égalité entre la tension mesurée à l'intérieur et celle mesurée à l'extérieur. La MIM test utilisée dans cette expérience est une MIM G8 (NW 2-12) de largeur 76nm et de hauteur 3.5nm. Les conditions d'oxydation utilisées pour la réalisation de cette MIM sont les suivantes: tension d'oxydation -6V, vitesse d'écriture $0.2\mu\text{m.s}^{-1}$ à une humidité relative de 62%. C'est le mode contact qui a été utilisé pour la réalisation de cette MIM.

❖ *Résultats expérimentaux*

Les I(V) rapides consécutives sur la MIM G8 (NW 2-12) sont représentés dans la Figure 4.16. L'expérience consiste à faire plusieurs cycles de deux millisecondes pour la montée et la descente en tension.

Pour les deux premières caractéristiques correspondant aux premiers cycles, les I(V) à la montée et à la descente en tension sont quasiment superposées. Nous observons que le courant maximum est plus important que dans les caractéristiques statiques (environ quatre fois supérieur) pour un composant de dimensions équivalentes (voir la jonction B8 du paragraphe 4.2.2.1). A noter que la tension n'est pas forcément une bonne référence car nous mesurons ici la tension extérieure.

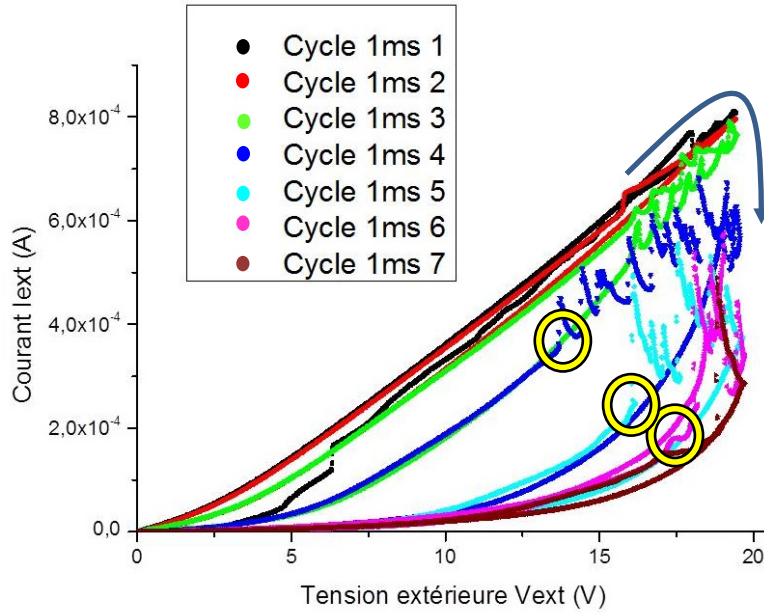


Figure 4.16 : Caractéristiques I(V) de tous les cycles 0V-20V rapides

A partir du 3^{ème} cycle, les cycles à la montée et à la descente en tension sont différents, le retour d'une courbe étant confondu avec l'aller du cycle suivant (mieux visible en Figure 4.17). Au fil des cycles le courant diminue jusqu'à atteindre la courbe brune (ou bleue sur la Figure ci-dessous) où l'aller est confondu avec le retour, ce qui correspond au point de stabilité.

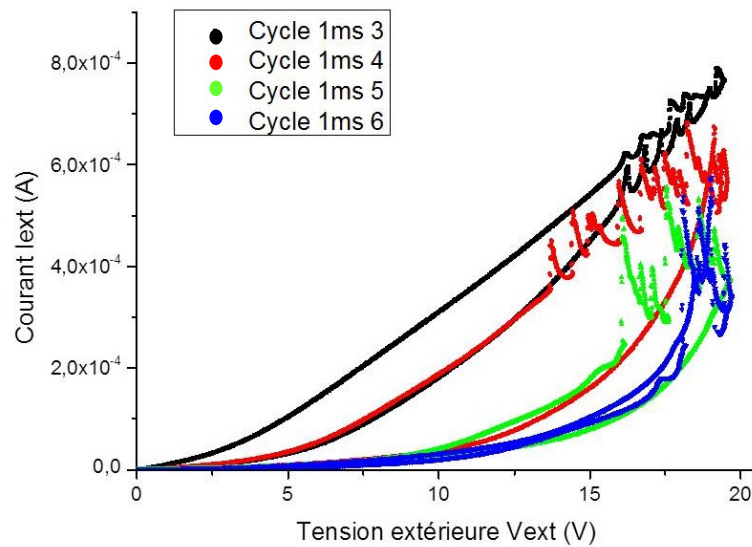


Figure 4.17 : Caractéristiques I(V) des cycles 0V 20V pour les cycles rapides 3, 4, 5 et 6

On constate de plus que le retour du cycle 3 est confondu avec l'aller du cycle 4, il en va de même pour tous les cycles suivants. Ceux-ci restent confondus jusqu'à un point critique où les deux courbes se séparent (exemple avec les ronds jaunes sur la Figure 4.16). En effet, lorsque la valeur de tension (ou du courant) n'est pas assez élevée, la jonction reste stable et les allers-retours se superposent. En calculant la puissance de ces trois points critiques, on trouve respectivement, 4.7mW, 3.9mW et 3.9mW. Les puissances correspondantes de ces points sont donc relativement proches. Il semble donc avérer que le déclenchement de la réaction de transformation de la jonction soit lié à la puissance dissipée dans la jonction. Si celle-ci est trop importante, le mécanisme d'électro-migration se déclenche et les bourrelets d'oxyde commencent à croître. Ceci est cohérent avec ce que nous avons observé sur l'expérience précédente où la tension d'oxydation (ou le courant) avait un impact sur le déclenchement de la transformation.

Attardons-nous maintenant sur le type de conduction mis en œuvre dans ces caractéristiques rapides. Les conditions ambiantes étant les mêmes, le courant ionique reste la meilleure explication. Toutefois, lorsque l'on regarde les quatre premières caractéristiques, celles-ci présentent une asymptote à haute tension ($>5V$) tandis qu'à basse tension la courbe est incurvée, indiquant que la résistance des chemins d'amenée (cette expérience a été faite en deux pointes) prédomine sur la résistance de la jonction. La valeur de la résistance totale vaut respectivement pour les quatre premières caractéristiques 22.8k Ω , 22.8k Ω , 23.6k Ω et 25.8k Ω . Donc plus la jonction se transforme, augmentant ainsi la résistance de cette dernière, sa contribution dans la résistance totale est importante.

A partir de ces observations nous allons ajuster le début des courbes expérimentales avec un modèle de conduction ionique couplé à une résistance linéaire. En effet, la présence d'une asymptote linéaire à haute tension sur les premiers cycles et des courbes ressemblant à du courant ionique sur les derniers cycles font penser que le composant mesuré est assimilable à deux résistances en séries, la première correspondant aux contacts en série et la seconde à une résistance de la jonction. La tension V_{ext} appliquée aux bornes du composant se décompose donc de la manière suivante (Figure 4.18): Deux tensions V_{p1} et V_{p2} correspondant à la résistance des contacts et des chemins d'amenée et une tension V_{int} correspondant à la chute de potentiel aux bornes de la jonction.

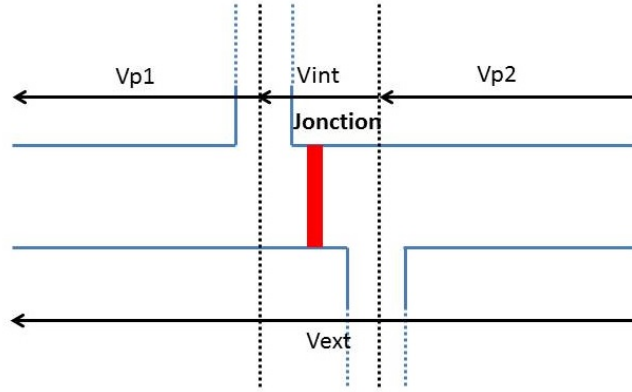


Figure 4.18 : Décomposition de la tension V_{ext} au sein du composant mesuré

Pour réaliser cet ajustement il faut revoir l'expression du courant traversant le composant en ajoutant une composante linéaire. Pour modéliser l'impact de la résistance série il faut exprimer cette dernière grâce à la loi d'Ohm et donc ajuster les courbes à partir des mesures de courant. Il faut alors inverser nos graphiques $I(V)$ en graphiques $V(I)$. Pour cela nous partons de la décomposition de la tension V_{ext} (3) comme montré ci-dessus et nous regroupons les tensions dues aux résistances de contacts et des chemins d'amenée en une tension V_p . La tension V_p s'exprime via la loi d'Ohm (4) et la tension V_{int} est trouvée en inversant la formule du courant traversant la jonction (5). Ces étapes nous mènent à la formule finale de V_{ext} en fonction de I_{ext} suivante (6) :

$$V_{ext} = V_{p1} + V_{p2} + V_{int} = V_p + V_{int} \quad (3)$$

$$V_p = RI_{ext} \quad (4)$$

$$I_{ext} = I_0 \sinh\left(\frac{quV_{int}}{kT}\right) \text{ qui devient } V_{int} = \frac{kT}{qu} \operatorname{argsinh}\left(\frac{I_{ext}}{I_0}\right) \quad (5)$$

$$V_{ext} = RI_{ext} + \frac{kT}{qu} \operatorname{argsinh}\left(\frac{I_{ext}}{I_0}\right) \quad (6)$$

Où R représente la résistance de contact des pointes sur la surface et la résistance des chemins d'amenées (en Ohm), I_0 le courant de référence et u le ratio de la distance entre deux puits de potentiel (l) sur la largeur de la jonction (L) (7) :

$$u = \frac{l}{L} \quad (7)$$

En effet, dans cette expérience la MIM se transforme tout au long des cycles, nous n'avons donc pas accès à la valeur de la largeur de la jonction à chaque cycle. Or, nous ne pouvons placer la largeur de jonction en paramètre du fit avec le paramètre l en plus, car tous deux sont présents dans le sinus hyperbolique et ils ne sont pas dissociables pour l'ajustement.

Nous ne prendrons pas en compte le dernier cycle (le 7) car son aller est confondu avec l'aller du cycle 6. Les valeurs d'initialisation des trois paramètres J_0 , R et u du fit sont donnés ci-dessous :

- I_0 : 2×10^{-4} A
- R : $22 \text{ k}\Omega$ (en raison des valeurs d'asymptotes trouvées précédemment)
- u : 1×10^{-2} (rapport arbitraire basé sur une valeur de distance entre deux puits de potentiels de 5 \AA et une valeur de largeur de ligne égale à la largeur avant transformation de 50 nm)

Les bornes des paramètres sur les fit sont données ci-dessous :

$$0 \leq I_0 \leq 8 \times 10^{-4} \text{ A}$$

$$0 \leq R \leq 30 \text{ k}\Omega$$

$$0 \leq u \leq 1$$

La valeur haute du courant de référence a été prise via la plus haute valeur de courant obtenue sur les caractéristiques électriques. La valeur haute de u correspond à une valeur arbitraire où la distance entre deux puits de potentiel et la largeur de la ligne sont égaux. La valeur haute de R est arbitraire car cette dernière ne doit pas beaucoup varier. Toutefois la valeur de R sera fixée après le premier ajustement. En effet, la valeur de résistance série ne doit normalement pas changer entre les mesures. En gardant R en paramètre pour ajuster les derniers cycles (5,6), où le courant ionique est largement majoritaire, l'analyse mathématique donner une valeur de R proche de zéro. Or, la résistance des chemins d'amenées est toujours présente et ne peut s'annuler. Cet effet a donc une conséquence directe sur les valeurs de I_0 et u . Afin d'ajuster directement les caractéristiques électriques en courant nous avons pris les valeurs de section ci-dessous. L'épaisseur a été évaluée à partir des informations trouvées dans le Chapitre 3 et la largeur de la section a été mesurée à l'AFM.

- Epaisseur e : 3 nm
- Largeur S : $1.86 \mu\text{m}$

La tolérance sur les itérations a pour valeur 10^{-9} . La totalité des ajustements sont visibles en Figure 4.19.

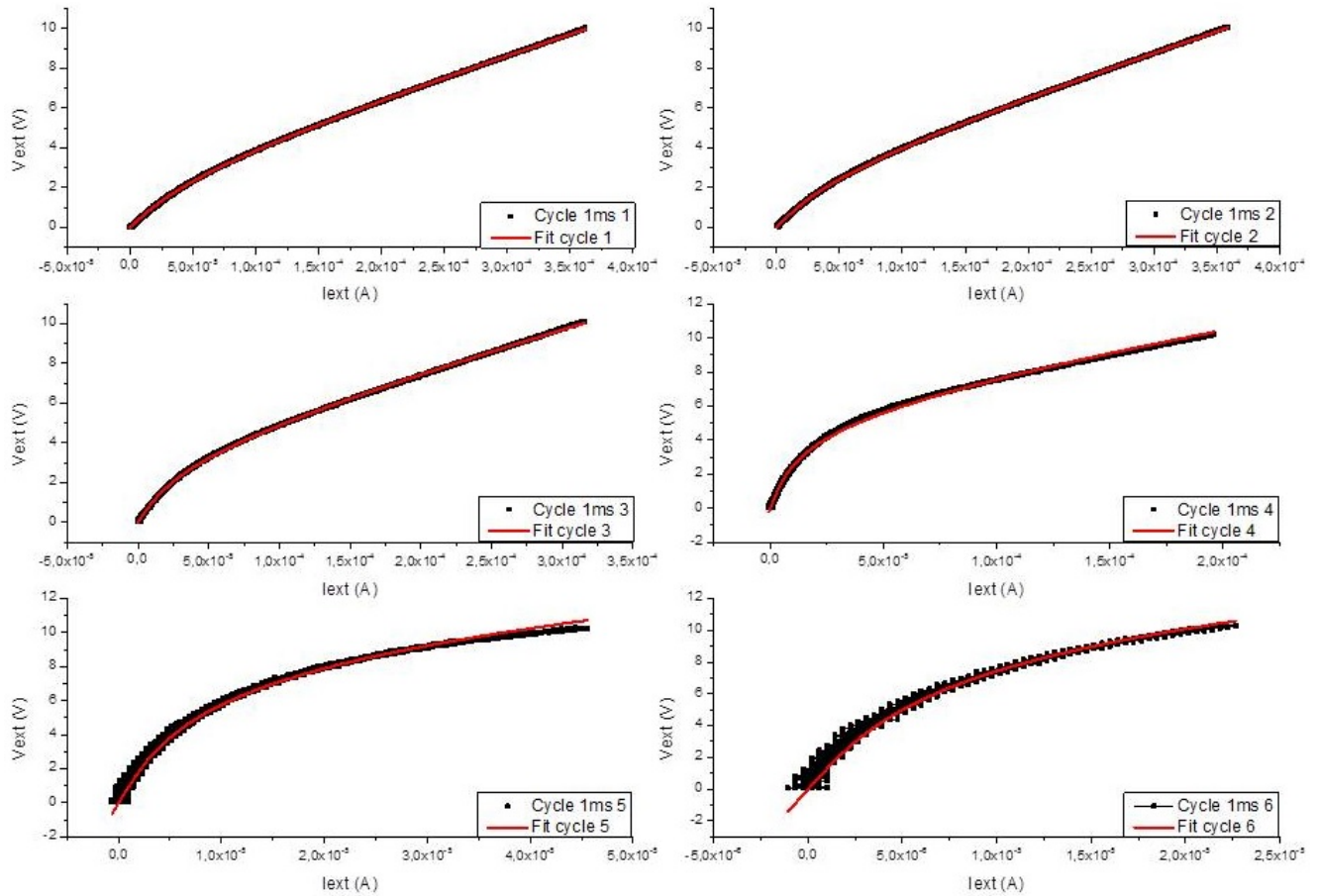


Figure 4.19: Caractéristiques $V(I)$ des cycles 1, 2, 3, 4, 5 et 6 avec leurs courbes d'ajustement respectives

Les résultats extraits des ajustements de toutes les caractéristiques sont présentés dans le Tableau 4.5. Nous sommes donc parvenus à ajuster les courbes de tous les cycles par une conduction de type courant ionique en série avec une résistance constante. La valeur de résistance extraite du premier ajustement a été utilisée dans tous les autres comme référence. La résistance extraite montre une valeur proche de la valeur de résistance des pentes que nous avons mesurées précédemment. Les valeurs du paramètre de courant de référence extraites diminuent avec l'enchaînement des cycles, ce qui est cohérent avec le fait que la MIM s'élargit de plus en plus. Quant au paramètre u , ce dernier diminue de plus en plus à partir du cycle 3. Ceci correspond au cycle où la MIM commence à se dégrader. Si l'on part de l'hypothèse que la distance entre deux puits de potentiels reste relativement constante à travers les différents cycles alors il est logique que le paramètre u diminue car la largeur de la jonction doit augmenter. Les deux premiers cycles étant relativement stables il est cohérent de trouver une valeur du paramètre u qui ne varie pas. Les ajustements réalisés sur les dernières mesures avec une largeur de jonction plus importante sont cohérents et correspondent bien à une conduction ionique. Ceci peut

s'expliquer par le fait que les mesures ont été réalisées en deux pointes et ne s'affranchissent pas de la résistance importante des chemins d'amenées.

	Paramètres	Erreur standard
Cycle 1	$I_0=2.33 \times 10^{-5} \text{ A}$	$1.40 \times 10^{-7} \text{ A}$
	$u=2.86 \times 10^{-2}$	1.16×10^{-4}
	$R=19.0 \times 10^3 \Omega$	23.6Ω
Cycle 2	$I_0=1.99 \times 10^{-5} \text{ A}$	$1.23 \times 10^{-7} \text{ A}$
	$u=2.94 \times 10^{-2} \text{ A}$	1.15×10^{-4}
Cycle 3	$I_0=1.25 \times 10^{-5} \text{ A}$	$7.79 \times 10^{-8} \text{ A}$
	$u=2.34 \times 10^{-2} \text{ A}$	8.34×10^{-5}
Cycle 4	$I_0=4.60 \times 10^{-6} \text{ A}$	$3.23 \times 10^{-8} \text{ A}$
	$u=1.71 \times 10^{-2}$	3.79×10^{-5}
Cycle 5	$I_0=2.96 \times 10^{-6} \text{ A}$	$3.40 \times 10^{-8} \text{ A}$
	$u=8.97 \times 10^{-3}$	4.47×10^{-5}
Cycle 6	$I_0=2.81 \times 10^{-6} \text{ A}$	$4.50 \times 10^{-8} \text{ A}$
	$u=7.08 \times 10^{-3}$	5.74×10^{-5}

Tableau 4.5: Extraction des paramètres d'ajustement sur les 6 cycles

L'autre conclusion que nous pouvons tirer de ces observations est que cette transformation a une cinétique de l'ordre de la milliseconde. Il est donc logique de retrouver une MIM complètement transformée après des stress électriques de plus d'une minute comme vu précédemment. Car dans cette expérience avec des $I(V)$ rapides, la MIM commence à se transformer après 5 ms (deux cycles et demi) et achève de la faire après 14 ms (sept cycles). La Figure 4.20 montre deux images AFM de la MIM G8 (NW 2-12) avant et après stress électrique.

Ces expériences nous amènent à penser que le mécanisme de transformation de la jonction dépend très fortement du potentiel appliqué aux bornes de la jonction et/ou de la densité de courant la traversant, de la puissance dissipée dans la jonction et du temps de mesure.

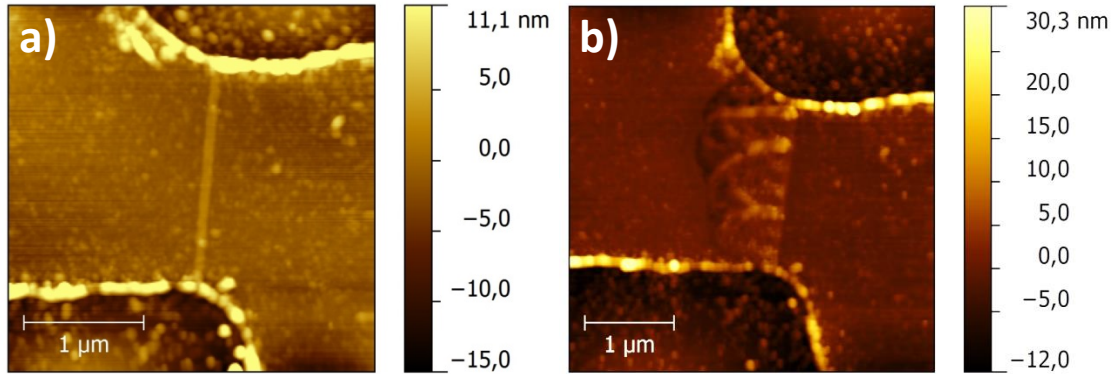


Figure 4.20 : Images AFM de la MIM G8 (NW 2-12) avant a) et après b) stress électrique

4.2.3 Analyse des jonctions par TEM, EDX et EELS

Après avoir caractérisé électriquement la jonction sous atmosphère ambiante, nous avons décidé d'analyser deux composants sur le plan morphologique et structural. L'un est un composant C8 (NW 3-24) non stressé présentant une jonction de 85nm de largeur pour une épaisseur de titane de 8.1nm. L'autre est un composant de type B8 (NW 2-24) qui a vu un stress électrique à l'ambiante 0V 20V, résultant en la formation d'une jonction de largeur 1.5μm pour une épaisseur de titane toujours de 8.1nm, les deux composants étant issus de la même plaque. La MIM B8 (NW 2-24) correspond à celle stressée dans la partie sur les I(V) statiques.

L'analyse d'une coupe transverse par TEM se résume en plusieurs étapes : tout d'abord une préparation de l'échantillon avec repérage de la jonction en vue de dessus, dépôt de couches de protection de surface Pt/C/W puis l'extraction et l'amincissement ionique de la lame mince. Ces travaux ont été réalisés par SERMA Technologies à Grenoble à l'aide d'un FIB Strata 400S de FEI. Les étapes de préparation de la lame TEM sont présentées en Figure 4.21. Après la préparation de l'échantillon ce dernier a donc été analysé grâce à plusieurs instruments, la première partie consistant en l'observation du composant sous TEM, HRTEM et STEM. La deuxième partie va se concentrer sur l'analyse des éléments chimiques contenus dans les couches de métaux et d'oxyde par EDX et EELS. Ces mesures ont été faites à l'aide d'un TEM Tecnai Osiris 200kV.

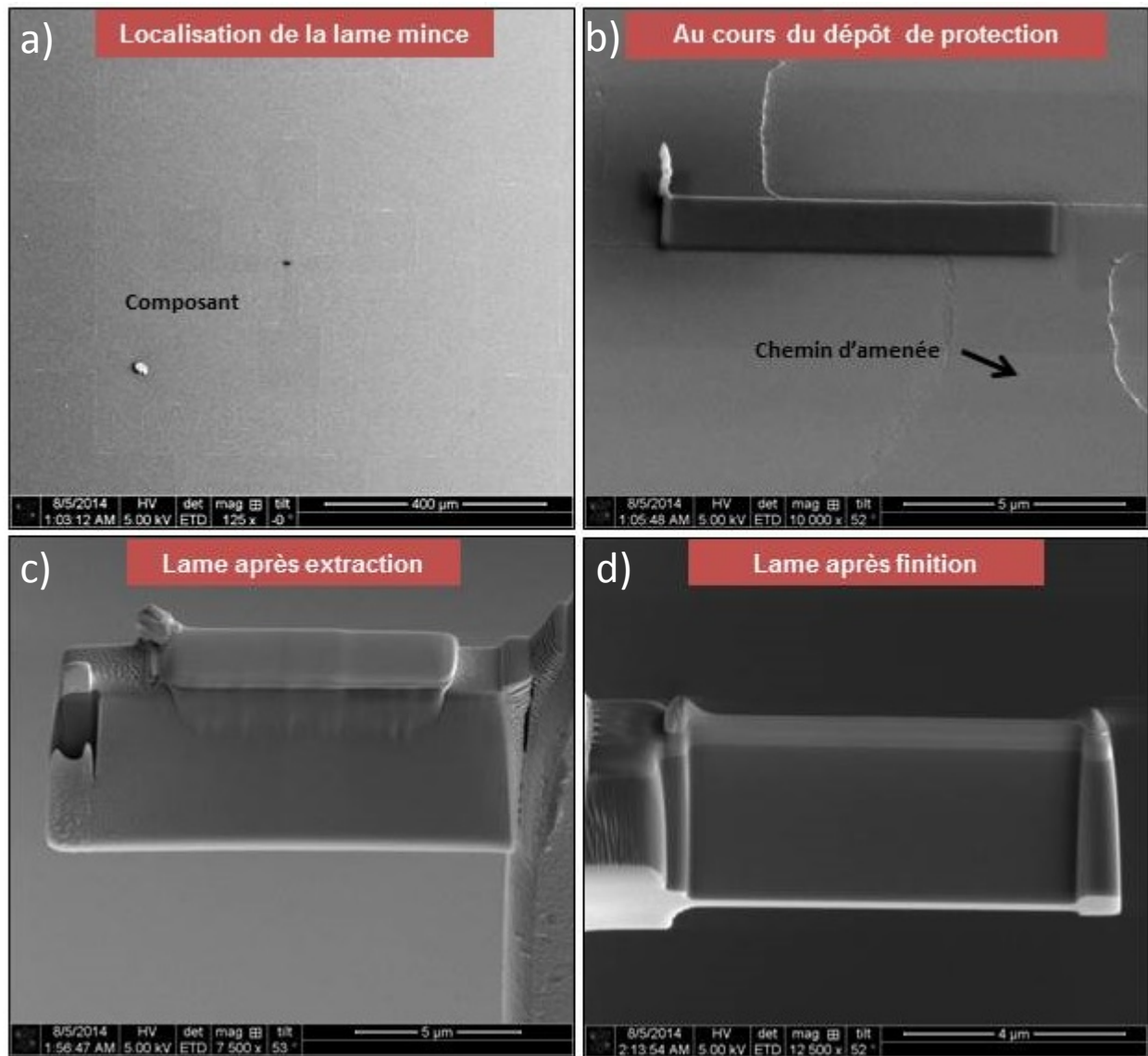


Figure 4.21: Etapes de préparation de la lame TEM : Localisation de la jonction sur l'échantillon qui deviendra la lame mince a), dépôt de protection sur le microfil du composant qui englobe la jonction b), extraction de la lame mince c) et amincissement de cette dernière d).

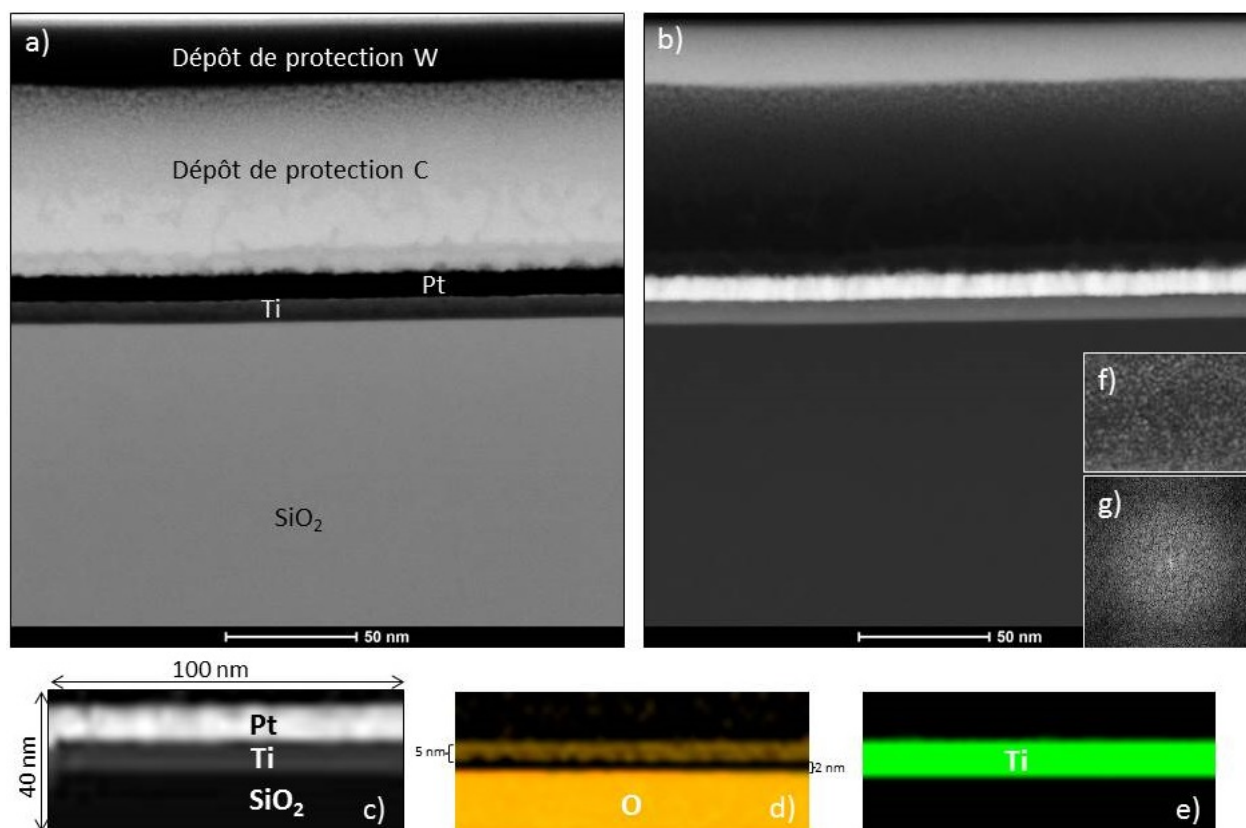


Figure 4.22: Vue générale en coupe transverse de la couche de titane avec une image STEM en champ clair BF de la lame a), une image STEM en champ sombre HAADF b), un zoom de l'image en champ sombre pour analyse des composés c), une image EELS de l'oxygène d) et une image EDX du titane e) présents dans les couches minces, un zoom HRTEM sur la couche de titane f) et sa transformée de Fourier correspondante g)

Nous pouvons voir sur la Figure 4.22 ci-dessus que le titane s'est oxydé à l'air de façon très importante. En effet, après mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde natif, que nous pouvons voir sur l'image d), nous en avons déduit une épaisseur effective de titane d'environ 2nm sur les 8.1 nm originellement mesuré. L'épaisseur de la couche oxydée est toutefois plus importante que dans la littérature (environ 3nm d'épaisseur d'oxyde natif) [7-8]. En effet, pour une épaisseur de dépôt (valeur du quartz de l'évaporateur) de 5nm nous avons une épaisseur de titane réelle de 2nm. Or, les 6nm restant représentent le titane qui s'est oxydé en dilatant la couche de métal. En reprenant le calcul de stœchiométrie que nous avons fait dans le Chapitre 3 et qui nous donnait un ratio de dilation de 1.75 après oxydation du titane, on trouve que l'épaisseur des 6nm d'oxyde représente 3.49nm de titane. En sommant ce résultat aux 2nm que l'on observe en microscopie électronique, nous retrouvons bien une

valeur proche de celle donnée par l'évaporateur. Cela nous permet de valider la calibration de notre appareil de dépôt. La transformée de Fourier) diffuse nous permet aussi de statuer sur le caractère amorphe du titane déposé par évaporation.

Nous étudierons maintenant les propriétés des jonctions avant stress électrique. Un résumé des différentes analyses se trouve en Figure 4.23.

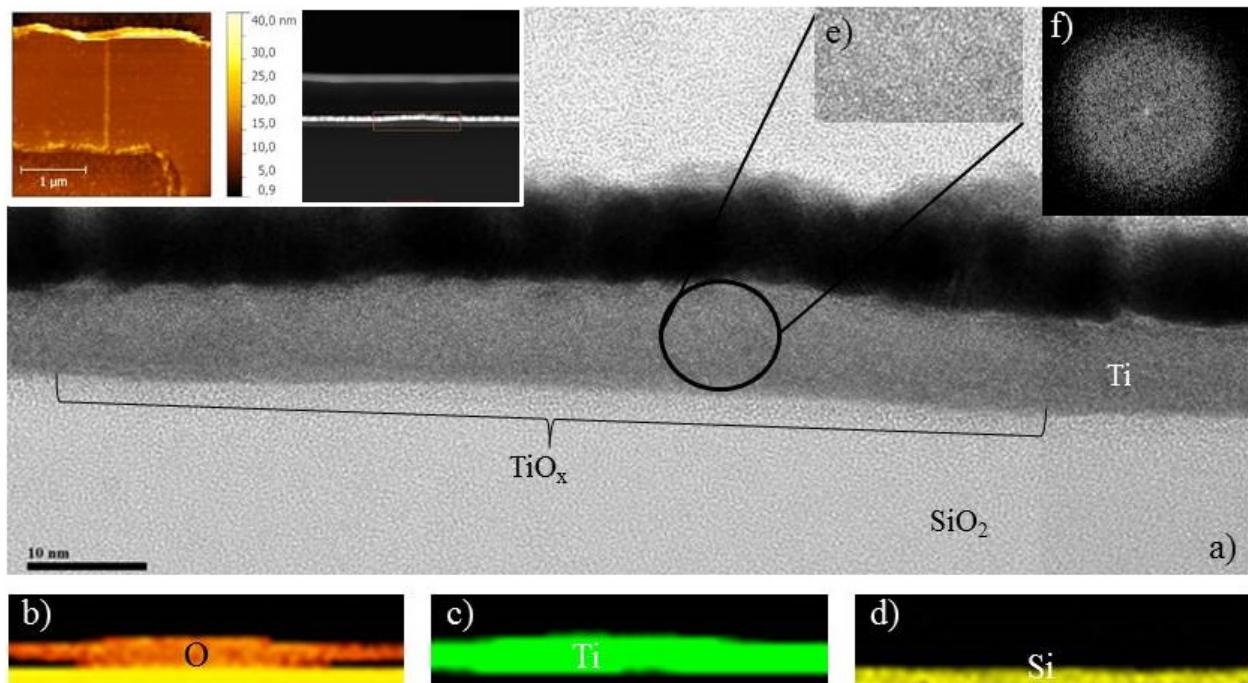


Figure 4.23 : Vue générale en coupe transverse du composant C8 (NW 3-24) non stressé électriquement. Sont représentés : une image de la jonction en AFM avec sa correspondance en STEM (haut gauche), une image HRTEM de la jonction a), une image EELS du composé oxygène b) et deux images EDX des composés titane c) et silicium d) présents dans les couches minces, un zoom de l'image HRTEM e) avec la FFT qui lui est associée f)

En haut à gauche de la figure nous retrouvons une image AFM du composant C8 (NW-324) oxydé, lui est associé une image STEM de la zone utile sur laquelle les analyses ont été conduites. L'image a) est une image de la jonction sous HRTEM, comme nous pouvons le voir le contraste entre oxyde de titane et titane est faible. L'ensemble des trois images b), c) et d) montre l'analyse chimique par EDX pour les éléments lourds et EELS pour les éléments légers (comme l'oxygène). Respectivement nous avons de gauche à droite la répartition de l'oxygène, du titane et du silicium dans les couches du composant. Premièrement nous pouvons statuer sur le fait que la couche de titane est complètement

oxydée par le processus d'anodisation par AFM comme nous pouvons le voir sur l'image b) où l'oxygène est présent sur toute la hauteur de la couche de titane. De plus, il n'y a pas d'oxydation « parasite » à l'interface silicium titane d'après l'image b).

Les dernières images e) et f) concernent l'analyse d'une partie de la jonction d'oxyde de titane. La première montre la partie de l'image sur laquelle nous avons réalisé une transformée de fourrier afin d'extraire la figure de diffraction que l'on trouve sur la deuxième image. De ce que l'on peut en voir sur l'image f), la figure de diffraction est diffuse, caractéristique d'un matériau amorphe. L'oxyde de titane ainsi formé par AFM sur une couche de titane amorphe donne donc un oxyde amorphe lui aussi.

La Figure 4.24, quant à elle, nous montre la même analyse conduite sur un échantillon B8 (NW 2-24) qui a vu un stress électrique. De la même façon que sur la figure précédente nous retrouvons en haut à droite une image AFM de la MIM avant préparation et une image associée en STEM.

L'image a) nous montre une partie de la jonction stressée. En effet, la taille de scan ne permet pas d'obtenir une image de toute la ligne. Les images EDX et EELS sont représentées en b) pour l'oxygène, c) pour le titane et d) pour le silicium. Nous pouvons observer que ce qui est formé lors de la migration est effectivement un oxyde de titane, conformément à nos prédictions. Ce dernier couvre toute l'épaisseur de la couche de titane par ailleurs. Nous avons refait un zoom sur l'image HRTEM pour en sortir l'image e) du cristal de l'oxyde de titane que l'on forme sous stress. L'image f) est la transformée de fourrier qui lui est associée, cette fois-ci, au lieu d'une figure de diffraction diffuse nous trouvons des points très lumineux, représentant des tâches de diffraction. Suivant la forme de la tâche de diffraction nous aurons plusieurs interprétations possibles [9][10]. Dans notre cas, la figure de diffraction montre des points lumineux bien distincts, démontrant le caractère polycristallin de l'oxyde formé par la transformation [11]. Après analyse de ces maxima allongés, et notamment de la longueur entre les pics d'intensité qui nous donne entre autres la distance interréticulaire [12], nous pouvons essayer de remonter aux paramètres de mailles. Tout d'abord il nous faut choisir une structure entre anatase, rutile et brookite sur COD (Crystallography Open Database). Puis, à partir de cela, rechercher les plans du cristal qui correspondent à ce type de structure dans l'image HRTEM, lorsque c'est fait nous pouvons calculer les paramètres de mailles et vérifier si ceux-ci correspondent à la structure sélectionnée. Dans notre cas nous avons retrouvé les paramètres de maille qui correspondaient au rutile avec $a=4.5933\text{\AA}$ et $c=2.9592\text{\AA}$ [13].

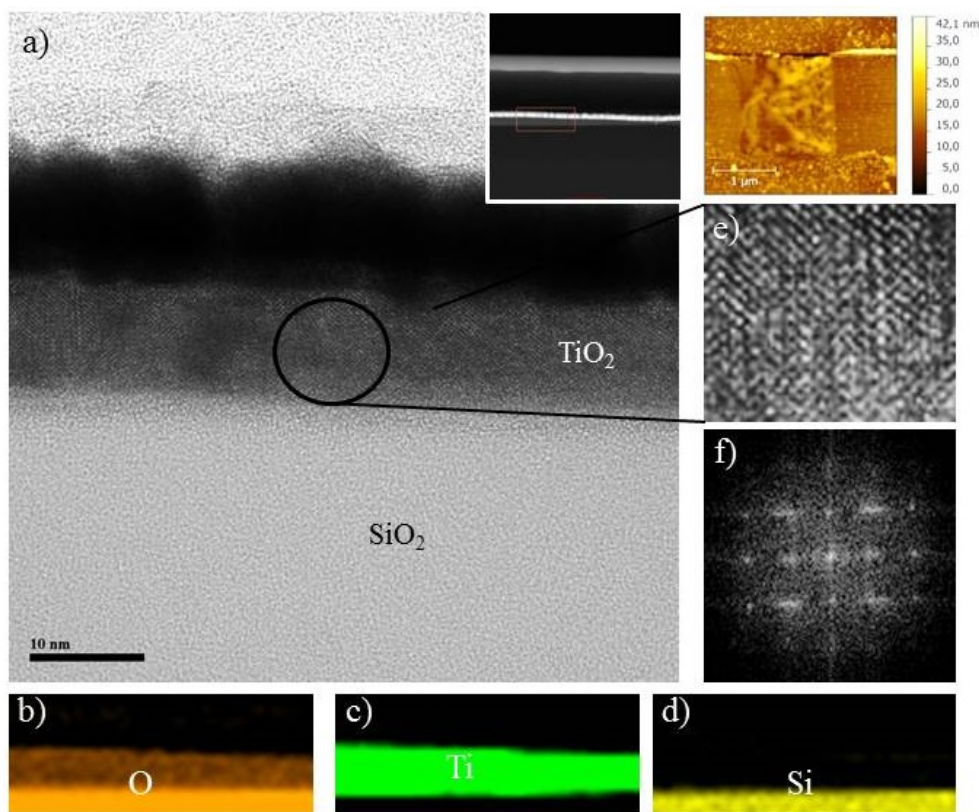


Figure 4.24 : Résumé de l'analyse en microscopie électronique sur le composant B8 (NW 2-24) stressé électriquement. Sont représentés : une image de la jonction en AFM avec sa correspondance en STEM (haut droit), une image HRTEM de la jonction a), une image EELS du composé oxygène b) et deux images EDX des composés titane c) et silicium d) présents dans les couches minces, un zoom de l'image HRTEM (e) avec la FFT qui lui est associé f).

Nous pouvons donc conclure de ces analyses que le processus d'électro migration engendré par un stress électrique entraîne la formation d'un oxyde de titane cristallin de type rutile.

4.2.4 Caractérisation de MIM sous vide

Nous avons vu que les caractérisations électriques sous atmosphère ambiante entraînaient une transformation irréversible des jonctions. Le fait que la jonction soit plus importante après transformation nous renseigne sur le fait que la réaction qui se produit pendant ce phénomène d'électro migration a besoin d'une source d'oxygène pour fonctionner. Nous pouvons donc résumer le mécanisme de transformation par la Figure 4.25. En effet, à partir de la jonction d'oxyde réalisée par anodisation AFM, sous l'action du champ électrique imposé par la tension V , la jonction TiO_x amorphe va

croître dans le sens des potentiels croissants en puisant l'oxygène requis dans les sources d'oxygène disponibles.

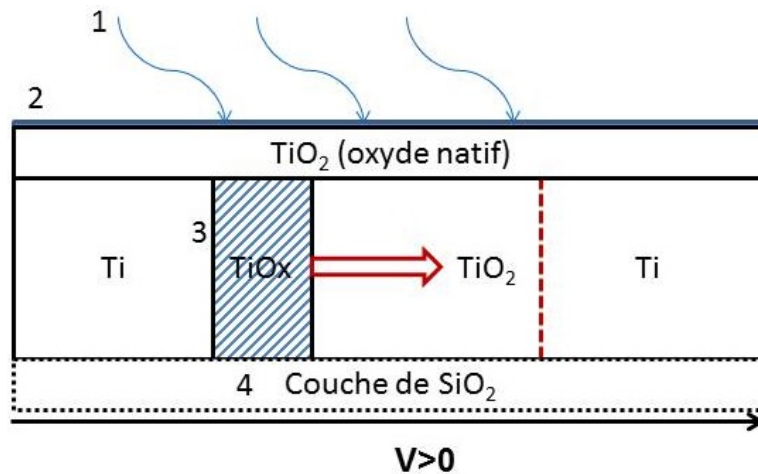


Figure 4.25 : Processus de transformation de la MIM sous atmosphère ambiante avec les différentes sources d'oxygène : l'air (1), l'eau adsorbée sur la surface (2), l'oxygène contenu dans la jonction (3) et la couche de SiO_2 (4).

Les possibilités de sources d'oxygène que nous avons évoquées sont l'air (1), la pellicule d'eau sur la surface (2), les défauts d'oxygènes dans la jonction (3) et l'oxygène présent dans la couche d'oxyde de silicium (4). Afin de départager ces hypothèses nous avons réalisé des mesures de courant en quatre pointes de la même façon que sous atmosphère ambiante mais à l'aide d'un banc de mesures sous vide. Cela permet de s'affranchir de la contribution de la source d'oxygène constituée par l'air ambiant.

Pour cela nous avons sélectionné une MIM J3 (NW 5-96) de hauteur 3.3nm et de largeur 76nm. Cette MIM a été réalisée en mode contact dans les conditions suivantes: tension d'oxydation de -6V, vitesse de balayage de $0.2\mu\text{m.s}^{-1}$ à une humidité relative de 69%. Celle-ci a été placée sous vide et mesurée selon le même protocole que sous atmosphère ambiante, c'est à dire un aller-retour 0V 20V dans les conditions des mesures dites statiques (rampe de tension de 15 à 400 mV.m^{-1}). Afin de mieux se rendre compte des effets de la caractérisation sous vide, nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux de la MIM B8 (NW 2-24) précédemment étudiée dans le paragraphe 4.2.2.1. Ceux-ci se trouvent en Figure 4.26.

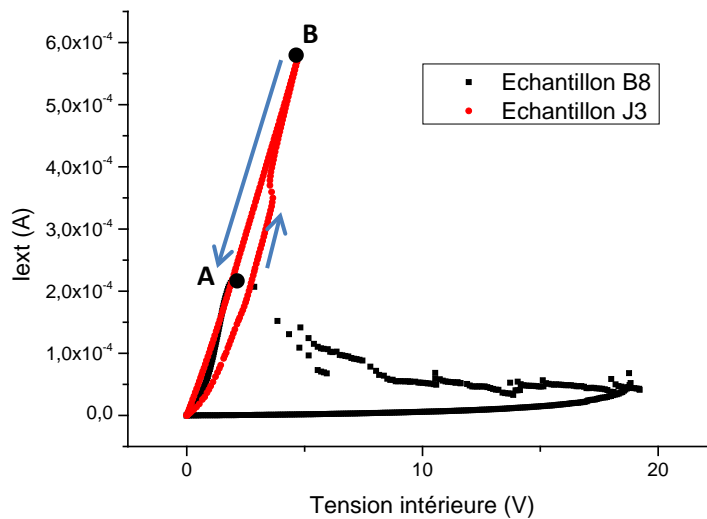


Figure 4.26 : Comparaison des I(V) sous vide J3 (NW 5-96) et sous atmosphère ambiante B8 (NW 2-24)

Nous observons que la courbe sous vide n’atteint pas les tensions internes de la MIM sous atmosphère ambiante. En effet, dans le cas de la transformation sous atmosphère ambiante, la résistance de la jonction augmente de telle façon que les valeurs des résistances de contacts et des chemins d’amenée deviennent négligeables devant elle, c’est pourquoi la tension intérieure mesurée s’approche de la valeur imposée à l’extérieure. Or, dans la mesure sous vide, la résistance de la jonction n’est que de quelques kOhms et n’est donc pas prédominante vis-à-vis des résistances parasites. C’est pourquoi nous observons une chute de potentiel aux bornes de la jonction plus faible par rapport à la tension applique au bornes du composant dans le cas des mesures sous vide.

Si l’on raisonne en termes de densité de courant et de champ électrique sur les points A (où la MIM commence à se transformer sous air) et B (où la rampe de montée en tension s’arrête) on obtient les valeurs suivantes :

- A : $J_{\max}=5.7 \times 10^{10} \text{ A.m}^{-2}$ et $E_{\max}=5.2 \times 10^7 \text{ V.m}^{-1}$
- B : $J_{\max}=7 \times 10^{10} \text{ A.m}^{-2}$ et $E_{\max}=3 \times 10^7 \text{ V.m}^{-1}$

Les valeurs de densités de courant et de champ électrique sont très comparables sur les deux composants à ces points notés A et B. On ne peut donc pas extrapoler quel aurait été le comportement de la MIM mesurée sous vide (transformation ou non) si on avait continué les mesures au-delà de ces valeurs de champ électrique et de densité de courant. Par ailleurs, outre un léger décrochement de la

courbe J3 (NW 5-96) sur l'aller, la caractéristique de cette dernière est linéaire, contrairement à la courbe sous atmosphère ambiante avant transformation (voir Figure 4.27).

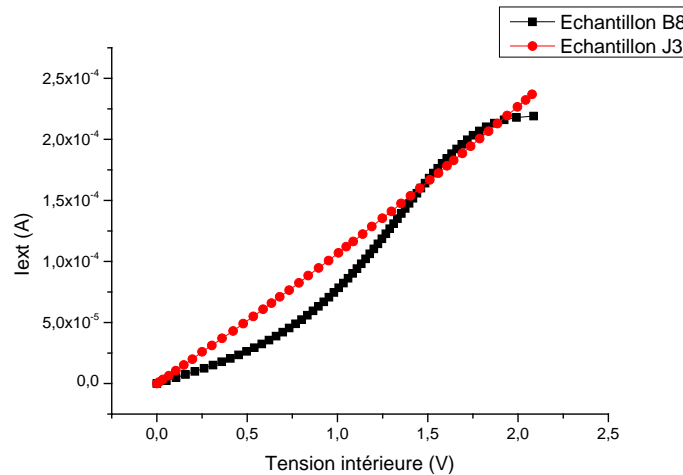


Figure 4.27 : Zoom de la Figure 4.25 sur les valeurs de tension avant début de la transformation de B8 (NW 2-24)

Le décrochement sur la phase aller pourrait correspondre à un début de conduction ionique avec le peu d'oxygène disponible dans la jonction sous vide. Cela peut aussi venir d'un problème de contact des pointes sur électrodes.

Il apparaît que le type de conduction n'est pas le même sous vide que sous atmosphère ambiante: nous mesurons une caractéristique quasi linéaire sous vide alors que sous atmosphère ambiante la conduction est de type courant ionique. En plaçant l'échantillon sous vide, nous avons bien supprimé l'apport majeur d'oxygène. Afin de confirmer ces observations nous avons imagé la MIM J3 (NW 5-96) à l'AFM après caractérisation sous vide puis après stress électrique supplémentaire sous atmosphère ambiante afin de déterminer si la transformation se déclenchait toujours. Les résultats sont présentés dans la Figure 4.28. Nous observons que la MIM J3 (NW 5-96) ne présente pas de boursoufflures après stress électrique sous vide et présente une longueur de 63nm pour une hauteur de ligne de 3.5nm (Figure 4.28 b)). La différence de longueur reste comprise dans la marge d'erreur que nous avons évaluée dans le Chapitre 3. Après un unique stress électrique supplémentaire sous atmosphère ambiante nous nous rendons compte que la MIM se transforme à nouveau jusqu'à atteindre une longueur d'environ 500nm (Figure 4.28 c)).

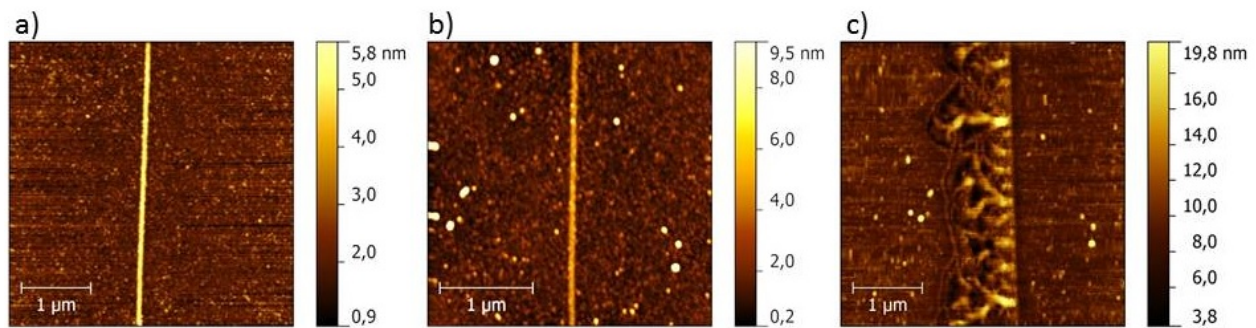


Figure 4.28 : Images AFM de la MIM J3 avant stress sous vide a), après stress sous vide b) et après stress supplémentaire sous atmosphère ambiante c).

Cette expérience nous a donc permis d'isoler la jonction de la source d'oxygène qui alimente la croissance de TiO_x rutile. Pour s'assurer que la MIM n'évoluait vraiment pas nous avons fait une série de 9 stress électrique en gardant le même protocole que précédemment. Ces stress ont été réalisés sur une MIM F3 (NW 1-12) de largeur 97nm et de hauteur 5.2 nm. Le protocole d'oxydation utilisé pour la réalisation de cette MIM est le suivant : tension d'oxydation de -5V, vitesse d'écriture de $0.2\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, humidité relative de 67% et mode AFM contact. Les résultats de ces caractéristiques électriques sont présentés en Figure 4.29.

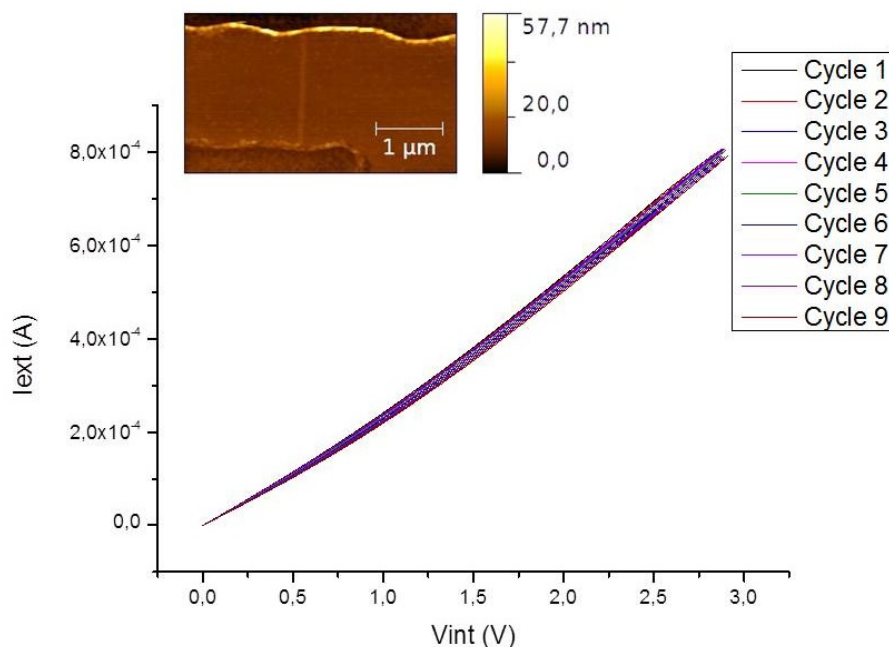


Figure 4.29: Série de stress électrique sur la MIM F3 (NW 1-12) sous vide avec image topographique AFM après la série de stress électrique

Les résultats obtenus sur la Figure ci-dessus montrent que la MIM est bien stabilisée sous vide. Par ailleurs, nous n’observons pas la petite hystérésis que nous avons précédemment vue sous vide (Figure 4.26), ce qui supporte l’hypothèse d’un problème de contact lors de la mesure.

4.2.5 Discussion sur le phénomène d’électromigration

Dans la première partie sur les caractérisations électriques sous atmosphère ambiante, nous avons constaté qu’un stress électrique entraînait la transformation de la jonction de façon irréversible. En effet, cette dernière s’accroît et la résistance du composant augmente graduellement. Nous avons également montré que la conduction par courant ionique décrivait relativement bien le mécanisme de transport au sein de la jonction, initialement à bas champ et lorsqu’elle était stabilisée. De plus, la transformation induit une production d’oxyde de titane rutile, ce qui implique donc que parmi les espèces se déplaçant dans le diélectrique des ions oxygènes sont présents. La migration d’anion est quelque chose de connu dans les oxydes métalliques de transition comme l’oxyde de titane [14]. Sachant que l’on observe une transition de la résistance du composant d’un état bas à un état haut, une hypothèse pourrait être de poser que le phénomène observé ici décrit le mécanisme de fonctionnement d’un switch résistif [15-16]. En effet, dans ses travaux sur la commutation résistive de composants MIM à base d’oxyde de titane, J.J. Yang fait référence à un déplacement de défauts d’oxygène dans la maille de l’oxyde [17], et ceci pour des composants de tailles nanométriques comme les nôtres. De plus, E. Dubois a montré que l’oxyde formé par anodisation localisée par AFM contenait de nombreux pièges et n’étaient pas forcément adapté pour la réalisation de composants mono électroniques [18]. Ajoutons à cela que dans ses travaux, J.J. Yang décrit que le courant traversant une jonction MIM est proportionnel à un sinus hyperbolique dans le cas d’un switch résistif, ce qui correspond à la formule du courant ionique. Les similarités sont donc nombreuses. On peut toutefois dire que dans notre cas nous n’observons pas de commutation résistive car la transformation est irréversible. De plus, la commutation de la résistance dans un diélectrique est instantanée et n’entraîne pas de déformation morphologique de l’échantillon.

Dans la deuxième partie nous avons montré que la vitesse du stress électrique jouait sur la réalisation complète ou partielle de la transformation.

Globalement, la tension appliquée aux bornes de la jonction et/ou la densité de courant jouent un rôle dans le déclenchement de l’oxydation, ainsi que la puissance dissipée dans la jonction. Ces

résultats sont assez proches de ceux obtenus par T. Schmidt [19]. Ce chercheur a travaillé sur des microfil de titane dont la section a été réduite par oxydation AFM de la couche de titane. Il s'est rendu compte qu'en stressant électriquement le microfil, un déplacement d'oxyde apparaissait pour former une barrière d'oxyde en travers du microfil (Figure 4.30). Il a nommé cet effet le Current Induced Local Oxidation (CILO). Dans ses travaux, il décrit que ce phénomène est déclenché par la densité de courant traversant le fil de titane pour des valeurs de l'ordre de 10^{11} A.m^{-2} . Cette densité de courant est du même ordre de grandeur que les densités que nous obtenons dans les mesures statiques (quelques 10^{10} A.m^{-2} aux points de seuils de transformation des jonctions) et pour les mesures de stress électrique à potentiel fixe (densités de courant de 10^9 à 10^{10} A.m^{-2}).

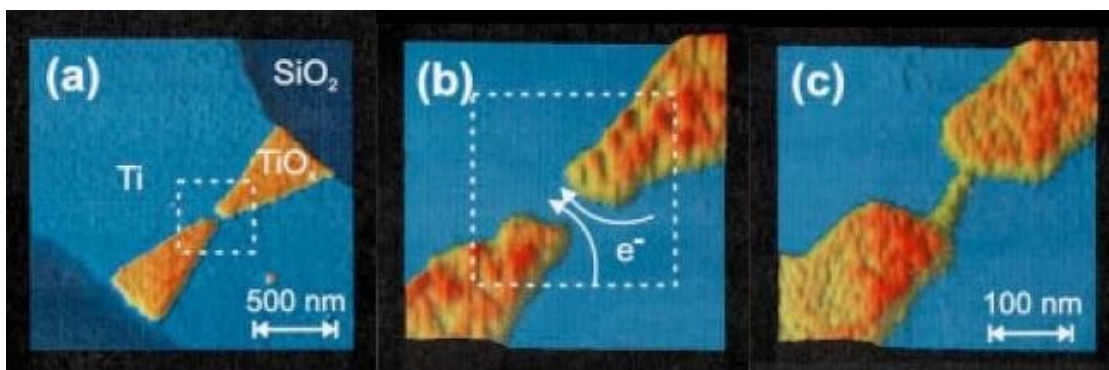
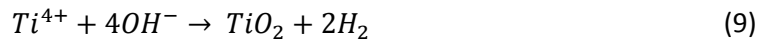


Figure 4.30: Formation d'une constriction de TiO_x dans un microfil de Ti d'après T. Schmidt [19]

Nous avons aussi montré que la puissance dissipée dans la jonction possédait un seuil qui permettait le déclenchement de la transformation de la jonction. Il est donc probable que l'énergie dissipée par effet Joules dans la jonction permette aussi de déclencher l'oxydation du titane. Ceci est également en accord avec l'interprétation de T. Schmidt. Le procédé CILO est commandé par le réarrangement atomique et par l'échauffement par effet Joule, ce dernier facilitant la diffusion des réactifs jusqu'à l'interface isolant-métal. T. Schmidt évalue la température locale dans le microfil à environ 1000K, température qui permet de dépasser le seuil d'autodiffusion de l'oxygène dans le rutile [20].

Nous avons par ailleurs montré que sans l'apport de l'oxygène contenu dans l'air, la jonction restait stable. Une réaction d'oxydation se produit donc à l'interface métal/isolant. Afin de relier les observations que nous avons pu faire et les mécanismes des réactions d'oxydation, nous assimilons la composant MIM à deux électrodes de métal qui entourent l'oxyde qui va se comporter comme une solution.

Lors du stress électrique, le champ électrique va entraîner une migration d'espèces oxydantes dans la MIM dans le même sens des potentiels positifs jusqu'à l'interface métal/isolant. A partir de là, à l'interface, une réaction d'oxydo-réduction du titane va apparaître suivant une des formules suivantes (8-9):



Dans un deuxième temps, plus la jonction va grossir plus le champ électrique sera amoindri, ce qui va diminuer de plus en plus la migration de l'oxygène dans la jonction [21] (10) :

$$\vec{v}_i = \mu_i \vec{E} \quad (10)$$

Où v_i est la vitesse de l'ion considéré, μ_i la mobilité électrique et E le champ électrique appliqué. L'apport d'oxygène à l'interface étant de moins en moins important, la réaction d'oxydoréduction va s'arrêter. De plus, d'après la loi de Fick, dans le cas des systèmes rapides, c'est le transfert de masse qui est principalement limitant dans la réaction, le flux de ce dernier étant de plus en plus faible à mesure que la jonction grandit alors la transformation s'arrête [22].

De plus, l'oxyde créé dans ces réactions est directement dépendant de la charge associée au stress électrique par la loi de Faraday (11) [23]:

$$N_{ox} = \frac{Q}{nF} \quad (11)$$

Où N_{ox} est le nombre de mole d'oxyde produit par la réaction, Q la charge traversant l'interface électrode solution, n le nombre d'électrons satisfaisant la réaction d'oxydo-réduction et F la constante de Faraday. A partir de cette information nous allons pouvoir calculer le nombre de charge utile à la réaction d'oxydation en comparaison de la quantité de charge traversant la jonction pour la MIM B8 (NW 2-24) utilisée dans les caractéristiques $I(V)$ statiques.

Dans un premier temps nous calculons le volume d'oxyde formé pour la MIM B8 (NW 2-24), $V_{ox}=16,1 \times 10^6 \text{ nm}^3$. Etant donné que l'oxyde formé possède une structure rutile, nous pouvons calculer le volume d'une unité de TiO_2 [13], $V_{unité}=a^2 \cdot c/2=31 \text{ \AA}^3$. Le nombre de cellules de TiO_2 ainsi formé est donc de $N_{ox}= 5.2 \times 10^9$ (ou $8.63 \times 10^{-15} \text{ mol}$). En réinjectant cette valeur dans la formule de la loi de Faraday on en déduit la charge utilisée pour la formation de l'oxyde de titane, $Q_{utile}=3.33 \times 10^{-9} \text{ C}$. Or la quantité de charge globale traversant la jonction pendant la transformation est de $7.52 \times 10^{-2} \text{ C}$. La quantité de charge requise pour la croissance de l'oxyde est donc négligeable devant la quantité de charge traversant la

jonction. Le courant traversant les jonctions que l'on observe est donc majoritairement du à du transport.

Ces conclusions sur les mécanismes de transformation de la MIM sont supportées par nos précédentes observations, ce qui nous permet de conclure qu'il existe bien une réaction d'oxydoréduction à l'interface de l'oxyde de titane et du titane. Celle-ci est régit par la présence d'oxygène, qui est majoritairement apporté par la contribution de l'air. Toutefois, la transformation de la jonction s'arrête d'elle-même. On ne peut faire croître indéfiniment de l'oxyde en appliquant le même stress électrique en continu, la réaction est auto-limitative. Toutefois, la barrière d'oxyde peut être élargie en appliquant un stress électrique d'amplitude plus importante. Nous allons maintenant essayer de comprendre comment la jonction se comporte sous vide.

4.3 Etude du transport électrique au sein d'une jonction MIM sous vide

Nous avons vu précédemment que le mécanisme de conduction ionique n'est plus présent dans la jonction lorsque l'on travaille sous vide. D'autres mécanismes prennent le relais et pour mieux les identifier nous avons réalisé toute une série de mesures électriques sous vide en température. Le but est, en se servant de la dépendance des différents types de conduction à la température, de départager ces mécanismes de conduction dans un diélectrique.

4.3.1 Protocole

Les mesures ont été réalisées sur le même banc que précédemment. Ce dernier permet des mesures quatre pointes sous vide à l'aide d'un Keithley avec préamplificateurs. Le système de refroidissement se fait à l'aide d'une bonbonne d'azote liquide qui nous permet de descendre la température de la chambre de mesure aux alentours de 80K. Afin d'améliorer le contact des pointes sur les électrodes à basse température, nous avons préalablement chauffé les échantillons à 400K pendant 20 minutes. En effet, si nous omettons cette étape du protocole une fine couche de glace peut se former à basse température sur les échantillons à cause de l'eau adsorbée sur la surface, ce qui peut entraîner des problèmes de contact pointes/électrodes.

La MIM sélectionnée pour ces mesures est une MIM D3 (NW 4-24) de largeur 86nm et de hauteur 2.7nm réalisée en mode contact. Le protocole d'oxydation de cette MIM a été le suivant : tension d'oxydation de -6V, vitesse d'écriture de $0.2\mu\text{m.s}^{-1}$ à une humidité relative de 78%.

4.3.2 Résultats expérimentaux

Les mesures électriques réalisées suivent un protocole différent de celui des études précédentes. Nous programmons toujours un balayage en tension mais cette fois-ci, ce dernier va de -10V à +10V. L'une des raisons de ce changement tient au fait que les courants traversant la jonction sous vide sont bien plus importants que précédemment. C'est pourquoi pour éviter tout claquage de la jonction nous avons décidé d'imposer des tensions moins élevées aux bornes de la jonction et de limiter le courant à 1mA.

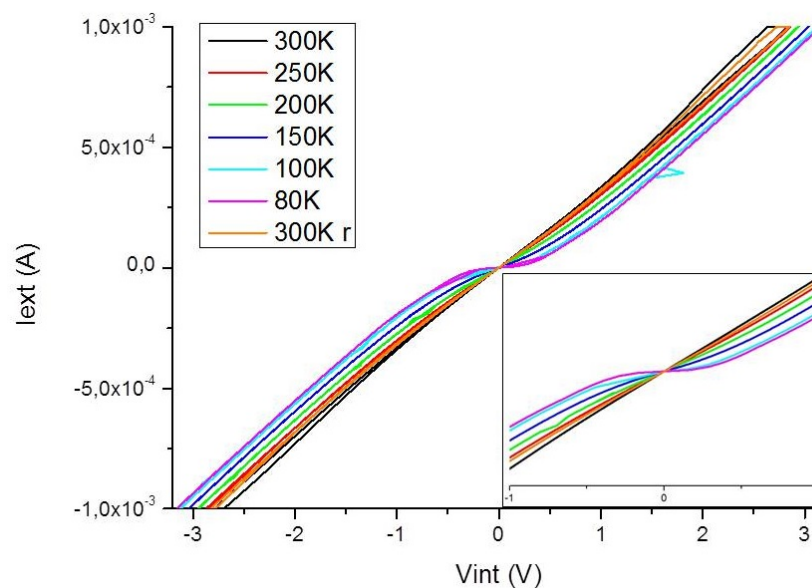


Figure 4.30: Caractéristiques I(V) de la MIM D3 (NW 4-24) en température

La première mesure a été faite à 300K avant chauffage, les mesures suivantes ont été faites après chauffage pour des températures de plus en plus basses : 250K, 200K, 150K 100K et 80K. Afin de s'assurer de la stabilité de la jonction nous avons réalisé une mesure à 300K à la toute fin de l'expérience. L'ensemble des mesures est représenté en Figure 4.31.

Comme nous l'avons précisé ci-dessus, le courant traversant la jonction est effectivement beaucoup plus important que dans les précédentes mesures. Ce dernier atteint des valeurs de l'ordre du

milliampère. Nous retrouvons bien la chute de tension caractéristique entre la tension imposée aux électrodes et la tension aux bornes de la MIM, due au fait que nous ne mesurons la chute de potentiel que sur le tiers de la longueur du composant total. Nous observons une caractéristique quasi-linéaire à température ambiante. Lorsque l'on descend en température, un seuil commence à se former. De plus, comme nous pouvons le constater à plus haut champ, nous remarquons la présence d'une même asymptote sur toutes les mesures.

4.6.3 Modélisation du transport électrique

Dans la recherche du type de transport qui décrit le mieux le comportement de la jonction, nous nous sommes placés dans le cas des mesures à 80K. En effet, à 300K le courant traversant la jonction est majoritairement conduit par une caractéristique ohmique, signe d'une résistance série. C'est pourquoi nous nous plaçons dans le cas à 80K car la résistance des chemins d'amenée en métal est plus faible à basse températures. Nous représenterons les résultats de mesure en termes de densité de courant en fonction du champ électrique. Afin de calculer ces grandeurs nous nous sommes servis des observations AFM et des déductions sur l'épaisseur réelle des couches de titane : ainsi la largeur de la ligne est de 86nm, son épaisseur de 2nm et la largeur du microfil de 4.85 μ m. La caractéristique de la densité de courant J en fonction du champ électrique E à 80K est représentée en Figure 4.32.

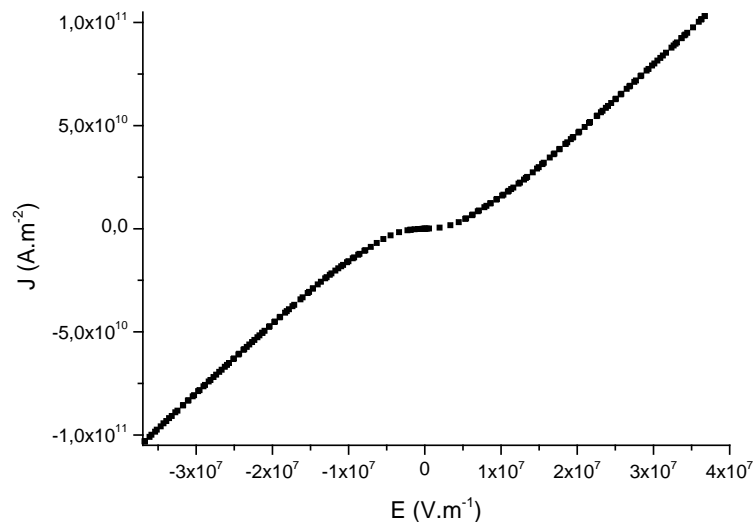


Figure 4.32: Caractéristique $J(E)$ à la température de 80K

Dans cette représentation $J(E)$ nous retrouvons les deux asymptotes linéaires présentes à haut champ ($>|E|=2 \times 10^7 \text{ V.m}^{-1}$). Nous avons deux comportements distincts, l'un à haut champ et l'autre à bas champ. A bas champ, nous observons un coude dans la caractéristique, il y a donc bien une contribution autre que celle linéaire de la résistance série du composant. La résistance avant oxydation du microfil est d'ailleurs de $1.5 \text{ k}\Omega$. Quant à la valeur après oxydation à 300 K sous vide, nous avons une résistance d'environ $3 \text{ k}\Omega$.

La suite de l'étude va donc porter sur l'extraction du type de conduction et des paramètres correspondants. Pour cela nous avons repris la même démarche que F.C. Chiu dans ses travaux sur une MIM réalisé par anodisation AFM [24]. L'hypothèse est d'essayer d'extraire les paramètres de la jonction en ajustant les mesures sur de l'émission Schottky pour les bas champs et sur le modèle Fowler-Nordheim à haut champ [25]. Hors, dans notre cas, la conduction à haut champ ($>|E|=2 \times 10^7 \text{ V.m}^{-1}$) est principalement dominée par la résistance de la jonction. C'est donc pourquoi, dans un premier temps, nous allons commencer par extraire les paramètres d'émission Schottky à bas champ. Pour cela, nous allons tracer la caractéristique $\ln(J/T^2)$ en fonction de $E^{1/2}$ pour faire apparaître une droite à bas champ qui correspond à du courant Schottky. Cette dernière est visible en Figure 4.33.

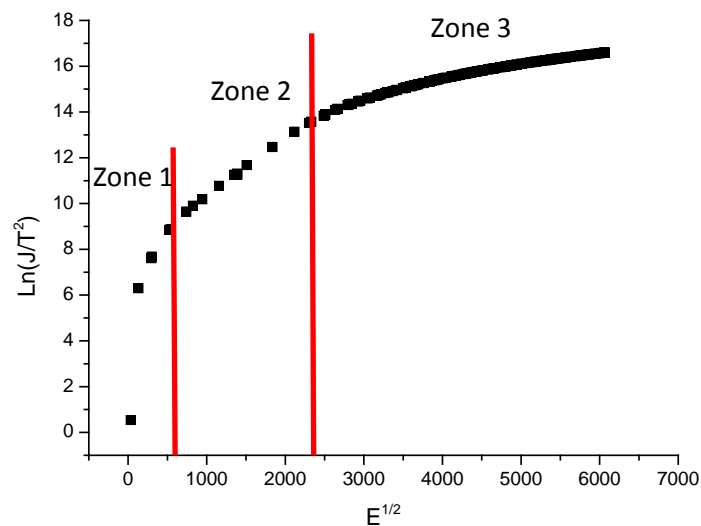


Figure 4.33: Caractéristique $\ln(J/T^2)$ en fonction de $E^{1/2}$ à la température de 80 K

Sur le graphique ci-dessus nous pouvons différencier trois zones. La première représente les points de mesures à très bas champs où ceux-ci ne sont pas forcément justes et se trouvent dans les

limites de sensibilité de l'appareil ($V < 30\text{mV}$). La troisième zone est l'image par le logarithme de la partie linéaire des mesures à haut champ, c'est pourquoi elle a une forme logarithmique. Ceci correspond bien à ce que nous observions à haut champ précédemment. La deuxième zone, correspond à la zone de faibles champs qui nous intéresse pour l'extraction des paramètres Schottky. Cette dernière est linéaire et va nous permettre d'obtenir, par régression, les valeurs de pente et de l'ordonnée à l'origine. La pente et l'ordonnée permettront d'obtenir des informations sur la hauteur de barrière et la constante diélectrique du TiO_x . Les relations sont données dans les équations suivantes (12), (13), (14) et (15) ; respectivement la formule du courant Schottky, l'expression du tracé Schottky, la pente de la droite et l'ordonnée à l'origine de la droite [26]. L'expression en rouge représente l'abaissement de la barrière de la jonction par l'action du champ électrique.

$$J_{Schottky} = AT^2 \exp \left[\frac{-q \left(\phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \right)}{kT} \right] \quad (12)$$

$$\ln \left(\frac{J_{Schottky}}{T^2} \right) = \ln(A) - \left(\frac{q\phi_B}{kT} \right) + \left[\frac{\sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}}{kT} \right] \sqrt{E} \quad (13)$$

$$Pente = \frac{\sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}}{kT} \quad (14)$$

$$Ordonnée = \ln(A) - \frac{q\phi_B}{kT} \text{ avec } A = 12 \frac{m_{ox}}{m_0} \times 10^5 \quad (15)$$

Où, T est la température (en K), q la charge électronique (en C), $q\phi_B$ la hauteur de barrière Schottky (en J), ϵ_r est la constante diélectrique dynamique, ϵ_0 est la permittivité du vide, k la constante de Boltzmann (en J.K^{-1}), m_{ox} la masse effective des électrons dans le TiO_x et m_0 la masse des électrons dans le vide. La courbe obtenue après régression linéaire est montrée en Figure 4.34.

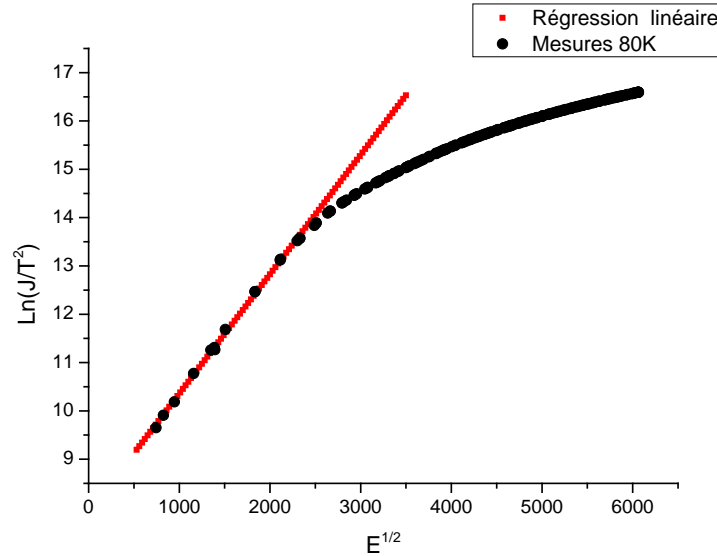


Figure 4.34: Caractéristique $\ln(J/T^2)$ en fonction de $E^{1/2}$ à la température de 80K avec régression linéaire

La pente de la droite ainsi obtenue est de 2.47×10^{-3} et l'ordonnée à l'origine est de 7.89. Ce qui nous permet de déduire deux choses, un graphique représentant la hauteur de barrière en fonction de la masse effective qui nous donnera une valeur approchée de cette dernière et la valeur de la constante diélectrique dynamique. Dans la plupart des travaux sur l'émission Schottky ou Poole-Frenkel, la constante diélectrique dynamique est souvent assimilée à la racine carrée de l'indice de réfraction optique [27]. En effet, la constante diélectrique est dépendante de la fréquence. C'est pour cela que durant le processus d'émission, si le temps de transit de l'électron de l'interface à la position maximale de la barrière est plus court que le temps de relaxation du diélectrique alors ce dernier n'a pas le temps d'être polarisé, d'où l'utilisation de la constante optique dans ce genre de cas [28]. La valeur de la constante diélectrique vaut $\epsilon_r = 4.97$, sachant que l'indice de réfraction optique au carré évoqué dans les travaux de F.C. Chiu vaut $n^2 = 2.89$ [24]. Cette valeur est toutefois à relativiser car l'indice de réfraction dépend des conditions de mesure et possède une gamme de valeur de 1.2 à 3.6 [29]. Notre résultat étant du même ordre de grandeur que l'indice au carré, en prenant en compte les erreurs de mesures sur l'épaisseur et la largeur de la jonction, le résultat reste cohérent. Quant à la hauteur de barrière, celle-ci est représentée en fonction de la masse effective sur la Figure 4.35.

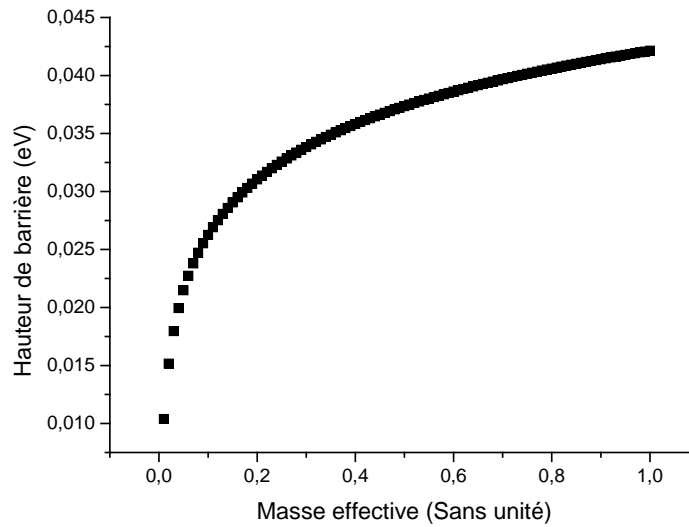


Figure 4.35: Représentation de la hauteur de barrière en fonction de la masse effective

Du graphique ci-dessus nous pouvons voir que sur toute la gamme de la masse effective la hauteur de barrière reste relativement faible mais proche des valeurs obtenues par F.C. Chiu.

Le résultat de ces extractions est que nous avons isolé un comportement proche du courant Schottky dans la gamme de champ électrique $1\text{MV.m}^{-1} < |E| < 6.25\text{MV.m}^{-1}$. Si l'on descend en dessous de cette valeur de champ alors le modèle ne correspond plus. En effet, pour que la densité de courant traversant la jonction approche des valeurs proches de zéros sous des champs électriques nuls la hauteur de barrière doit être très grande devant kT . Or dans notre cas, en prenant la valeur maximale de hauteur de barrière de la Figure 4.34 nous trouvons un ratio $\frac{q\phi_B}{kT} = \frac{6.41}{1.10} = 5.83$. Ce qui ne permet pas d'avoir une densité de courant nulle, le modèle n'est alors pas adapté à la faible hauteur de barrière de la jonction pour des champs électriques trop faibles. Il ne l'est pas non plus à haut champ car l'abaissement de la hauteur barrière de la jonction par le champ électrique devient plus important que cette dernière (16) :

$$\phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \leq 0 \quad (16)$$

Deuxième point, la caractéristique linéaire à hauts champs des mesures ne nous permet pas de faire une extraction des paramètres Fowler-Nordheim. C'est pourquoi nous ne pouvons pas recouper ces deux contributions pour extraire une valeur exacte de la hauteur de barrière à 80K. Nous pouvons donc

conclure que nous extrayons des paramètres cohérents du modèle Schottky, même si ce dernier ne semble pas adapté à la faible hauteur de barrière de la jonction.

Etant donné les résultats obtenus avec le fit Schottky, nous avons donc décidé dans un premier temps d'ajuster les mesures en fonction d'un type de conduction proche. Nous avons choisi le Poole-Frenkel (P-F) car ce dernier est très proche des mécanismes de l'émission Schottky. En effet, l'émission P-F se base sur l'excitation thermique des électrons contenus dans les pièges du diélectrique pour les envoyer dans la bande de conduction. A l'instar de l'émission Schottky qui est une conduction dite interfaciale, le P-F est quant à lui est un type de conduction volumique interne au diélectrique. Le processus d'identification du type de conduction est proche de celui utilisé précédemment. A partir de la formule du P-F (17) nous allons retracer le graphique $J(E)$ en $\ln(J/E)$ fonction de $E^{1/2}$ pour faire apparaître une droite caractéristique du courant P-F afin d'en extraire les paramètres de la jonction à partir de la pente de celle-ci [30]:

$$J_{Poole-Frenkel} = q\mu N_C E \exp \left[\frac{-q \left(\phi_T - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \right)}{kT} \right] \quad (17)$$

Où μ est la mobilité des électrons et va dépendre de la densité de courant, N_C la densité d'état dans la bande de conduction dont la formule est la suivante $N_C = 2 \left[\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$, m_e la masse effective des électrons dans le diélectrique, h la constante de Planck et pour finir, $q\phi_T$ le niveau d'énergie des pièges dans le diélectrique. Etant donné les résultats que nous avons surtout nous concentrer sur la pente de la droite extraite pour extraire la valeur de permittivité car nous ne possédons pas assez d'informations pour connaître la mobilité et la densité d'état dans le diélectrique. La représentation P-F des mesures à 80K est donnée en Figure 4.36.

Nous pouvons voir sur ce graphique une caractéristique linéaire à bas champs (droite bleu). De la même façon que précédemment sur l'émission Schottky nous retrouvons le comportement linéaire des mesures à hauts champs sur le graphique. Nous observons une droite à bas champ, donc les caractéristiques extraites par régression linéaire sont les suivantes : une pente de 1.18×10^{-3} et une ordonnée à l'origine de 4.06.

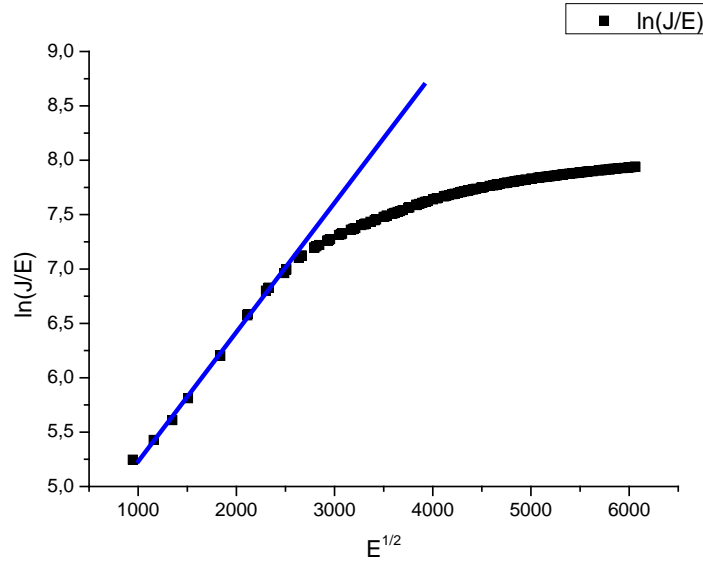


Figure 4.36: Caractéristique $\ln(J/E)$ en fonction de $E^{1/2}$ à la température de 80K avec fit logarithmique

A partir de la pente de la droite nous pouvons extraire une valeur de permittivité dynamique du diélectrique qui vaut $\epsilon_r=21.8$, ce qui est bien au-dessus- de ce que nous avons trouvé avec l'émission Schottky (4.9) ainsi que ce que l'on trouve dans la littérature (2.9) et n'est donc pas physique. La conduction par mécanisme Poole-Frenkel ne semble donc pas adaptée. Ceci n'est pas très surprenant : dans la littérature [31], où le Poole-Frenkel apparaît comme étant un mécanisme de conduction pour des champs intenses ($>100\text{MV.m}^{-1}$), ce qui est bien supérieur à la gamme de champ électrique dans laquelle nous travaillons (1MV.m^{-1} - 10MV.m^{-1}).

Puisque le modèle Poole-Frenkel ne semble pas bien retranscrire le type de conduction régissant la jonction nous avons testé un autre type de modèle, la conduction par hopping. Il correspond au passage de piège en piège par effet tunnel des électrons dans le diélectrique. Il correspond alors lui aussi à un mécanisme de transport dans le volume. La formule de ce dernier se trouve-ci-dessous (18) [32]:

$$J_{\text{Hopping}} = qanv \exp \left[\frac{qaE}{kT} - \frac{E_a}{kT} \right] \quad (18)$$

Avec a la distance moyenne entre deux pièges, n la concentration en électron dans la bande de conduction, v la fréquence de la vibration thermique des électrons et E_a l'énergie d'activation, qui correspond au niveau d'énergie entre l'état des pièges et le bas de la bande de conduction. Le tracé à réaliser dans le cas de ce modèle est $\ln(J)$ en fonction de E . Le graphique est visible en Figure 4.37.

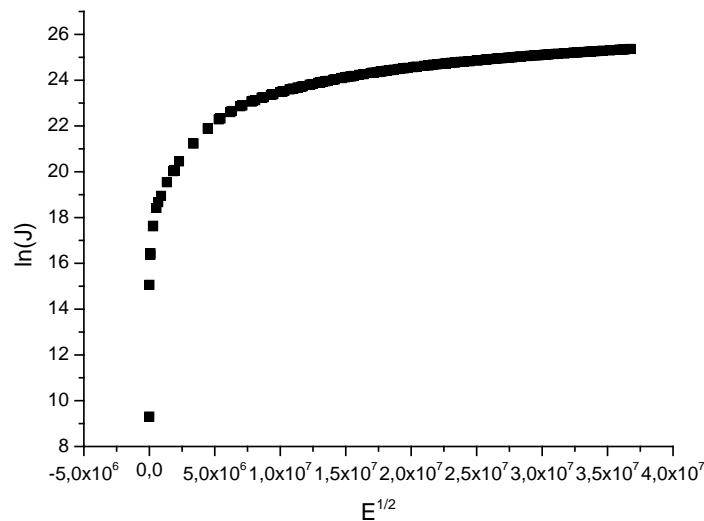


Figure 4.37: Caractéristique $\ln(J)$ en fonction de $E^{1/2}$ à la température de 80K

De la même façon que précédemment nous retrouvons à hauts champs la caractéristique linéaire des mesures sous forme logarithmique. Cette dernière est toutefois plus marquée car nous n'arrivons même pas, à bas champs, à discerner une droite permettant d'exploiter la conduction par hopping. Ce type de conduction n'est donc pas visible dans nos échantillons.

Après toutes ces études nous avons épuisé une grande partie des types de conduction envisageables dans un diélectrique. Il nous reste l'hypothèse du courant ionique, mais comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre 1 ce dernier présente une forme linéaire à bas champ et une forme exponentielle à hauts champs. Ce qui est l'exact opposé de ce que nous obtenons avec les mesures. Un autre type de conduction volumique dans les diélectriques est la conduction limitée par espace de charge [33-34]. Il repose sur l'injection d'électrons à partir d'un contact ohmique. Il est intéressant car il présente une contribution ohmique. Toutefois les trois contributions qui le composent sont les suivantes : un courant ohmique à bas champ, puis un courant TFL (traps-filled limit) à champ plus élevé et enfin un courant répondant à la loi de Child à haut champ [35]. Le problème est que ce dernier présente un courant ohmique à bas champ et non à haut champ, ce qui va à l'encontre de ce que nous avons dans les mesures. Ces deux types de conduction ne peuvent donc pas convenir.

La conclusion que l'on peut tirer de ces extractions est que le mécanisme de transport par émission Schottky montre les résultats les plus intéressants avec des paramètres extraits cohérents avec la littérature.

4.4 Optimisation de la jonction MIM

Dans cette partie du Chapitre 4 nous allons aborder deux procédés que nous avons utilisé pour essayer d'améliorer les jonctions MIMs. Le premier procédé concerne la transformation de la MIM sous atmosphère ambiante : pour éviter ce phénomène nous avons déposé une couche de passivation sur les composants pour essayer d'isoler la MIM de l'air, puisque, comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, l'oxyde de titane puise l'oxygène nécessaire à la réaction d'oxydo-réduction à l'interface métal-isolant dans l'air. Le deuxième procédé consiste à recuire la MIM. En effet, le recuit thermique du dioxyde de titane a des conséquences sur sa structure, ses propriétés mécaniques et optiques [36-37]. L'intérêt de ce test est d'améliorer les propriétés intrinsèques de la MIM vis-à-vis des mesures en température, et notamment essayer d'améliorer la constante dynamique diélectrique ou la hauteur de barrière.

4.4.1 Optimisation de la MIM par dépôt d'une couche de passivation

La jonction MIM utilisée pour ce test est une F3 (NW 1-12) de largeur 97nm et de hauteur 2.2nm. Les conditions d'oxydation sont les suivantes : tension d'oxydation de -5V, vitesse d'écriture de $0.2\mu\text{m.s}^{-1}$, humidité relative de 67% et AFM en mode contact. Le matériau déposé pour faire office de couche de passivation est de l' Al_2O_3 . Il a été déposé par ALD (Atomic Layer Deposition) Cambridge-Nanotech Fiji [38]. Nous avons déposé une épaisseur de 30nm d'alumine. Nous avons choisi une épaisseur relativement faible par rapport à l'épaisseur des pads d'aluminium (500nm) afin que la pointe, lors des mesures électriques, soit capable de transpercer la couche de passivation facilement. En effet, l'aluminium étant très ductile, il est aisé de venir « ouvrir » les pads avec une pointe de mesure. Les séries de mesures $I(V)$ que nous avons réalisées suivent le même protocole que lors des études précédentes. Dans un premier temps nous observons les résultats obtenus après deux mesures $I(V)$ 0V 20V sous atmosphère ambiante avec aller-retour. Ces résultats sont présentés en Figure 4.38.

Tout d'abord nous observons que la gamme de courant atteinte lors du premier stress (350 μA) est plus élevée (mais du même ordre de grandeur) que ce que nous avons obtenus précédemment sur la

Figure 4.8. Les deux stress présentaient respectivement des courants maximum de $150\mu\text{A}$ et $250\mu\text{A}$. Le premier stress présente la même forme que ce que nous avons observé, c'est à dire une montée en courant jusqu'à une tension de seuil (ici 4.25V), puis un abaissement du courant traversant la jonction. Le point de seuil correspond à un champ électrique E de 43.8 MV.m^{-1} et à une densité de courant J de $1.85 \times 10^{11}\text{ A.m}^{-2}$. La partie retour du stress électrique présente quant à elle des courants moins élevés. Le seuil de tension que nous avons précédemment observé était de 2V environ et la tension intérieure mesurée aux bornes de la MIM après transformation devenait égale à la tension imposée sur les pads extérieurs. Or dans le cas présent, la tension maximale atteinte est d'une dizaine de Volts. Quant au deuxième stress, ce dernier présente une caractéristique aller superposée à celle retour du stress précédent de la même façon que ce que nous avons observé lors des caractéristiques dynamiques (Figure 4.16). Toutefois, les courants atteints lors du deuxième stress sont moins importants, indiquant que la jonction se transforme.

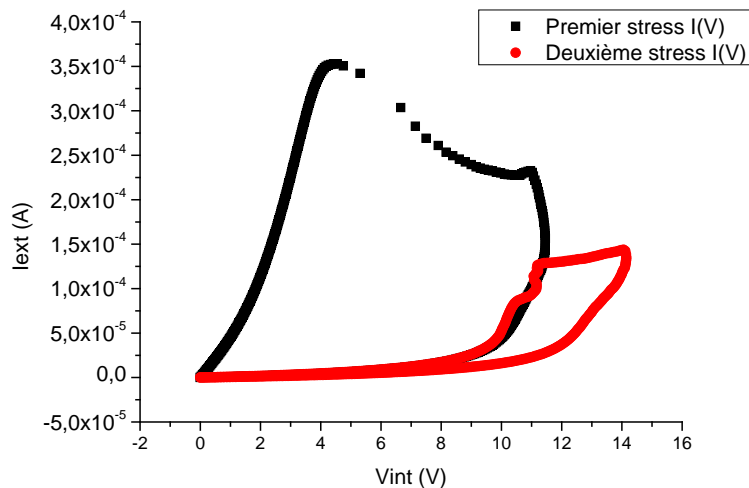


Figure 4.38 : Caractéristique $I(V)$ $0\text{V}-20\text{V}$ sur MIM passivé F3 (NW 1-12)

La passivation de la jonction par une couche de 30 nm d'alumine n'empêche donc pas la diffusion de l'oxygène jusqu'à cette dernière, cette épaisseur n'éliminant pas l'apport de l'oxygène de l'air. Cette couche de passivation a néanmoins permis de rehausser le seuil de tension permettant le déclenchement de l'oxydation et de ralentir l'évolution de la transformation de la MIM. Toutefois, le champ électrique appliqué aux bornes de la MIM lors du seuil de tension est du même ordre de grandeur que ce que nous avons observé dans les parties précédentes, mais la densité de courant est

supérieure d'un ordre de grandeur. C'est une voie intéressante à poursuivre mais avec des épaisseurs plus importantes ou des matériaux non composés d'oxygène.

4.4.2 Optimisation de la MIM par recuit thermique

Dans cette sous partie nous étudions l'impact d'un recuit thermique sur les propriétés électriques de la jonction sous vide. Pour mieux être à même de comparer ces résultats nous avons repris la MIM utilisé dans la partie 4.3, la MIM D3 (NW 4-24). L'échantillon est resté 17 minutes à 250°C le temps que l'enceinte de l'ALD se mettent à température avant de rester 1h12 à 300°C sous azote. La température de fusion du titane est de 1660°C [39] et la température de fusion du rutil est de 1843°C [40]. Toutefois, la dépression de fusion diminue la température de fusion des métaux lorsque les dimensions de ces derniers diminuent [41]. C'est pourquoi nous ne sommes pas allé trop haut en température afin d'éviter de faire fondre nos composants.

L'un des risques de ce procédé est de faire croître l'oxyde natif déjà présent sur les couches minces de titane. C'est pourquoi, avant toute mesure en température, nous avons réalisé des mesures électriques sur un composant vierge C3 (NW 3-24). La résistance mesurée avant recuit était de 2.3k Ω et la résistance mesurée après recuit est de 53k Ω . Le ratio des $p.e^{-1}$ est de 23 entre ces deux mesures. Le recuit a donc un impact important à la fois sur la croissance de l'oxyde natif qui diminue l'épaisseur de section et la résistivité du titane. Il a en effet été montré que la résistivité du titane augmente après un recuit [42].

La MIM que nous voulons tester étant la même que celle précédemment observée dans l'étude en température, nous avons naturellement repris le même protocole de mesure. Aller-retour -10V à 10V aux températures 300K->chauffage à 400K->250K->200K->150K->100K>80K->300K. Les résultats de ces mesures sont représentés en Figure 4.39.

Sur la Figure 4.39 nous observons une légère différence entre la caractéristique à 300K avant la descente en température et après remontée. Les courants traversant la jonction sont beaucoup moins importants, 150 μ A au maximum comparé à 1 mA lors des autres mesures. Ceci est cohérent avec l'augmentation de la résistance que nous avons observé sur le composant vierge. Les courants étant plus faibles nous n'observons plus de caractéristique linéaire pour les hautes tensions.

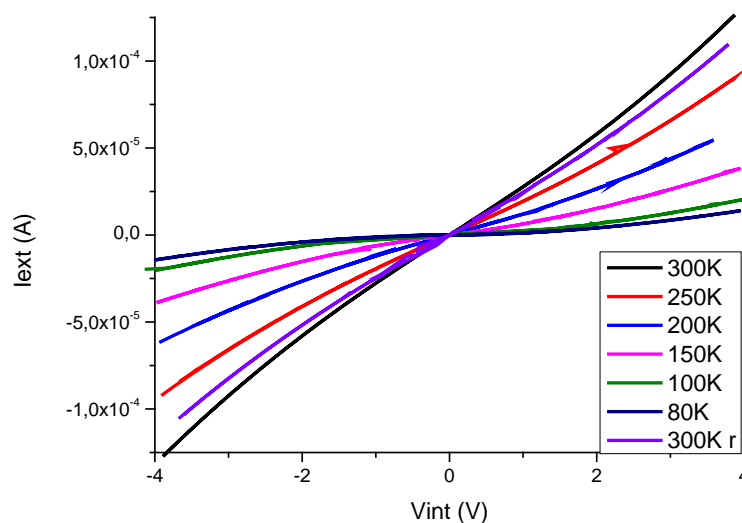


Figure 4.39 : Caractéristiques I(V) en température de la MIM D3 (NW 4-24) après recuit

Le but est maintenant de voir si le recuit a permis de mieux mettre en valeur les différents mécanismes de transport dans le diélectrique. Ce qui aurait un impact sur les propriétés de la MIM, notamment sur les valeurs de hauteur de barrière et de constante diélectrique. Tout d'abord, il faut calculer et tracer la densité de courant en fonction du champ électrique. Si le calcul du champ électrique E n'a lui pas changé après le recuit, ce n'est pas forcément le cas de la densité de courant. En effet, si la section réelle de la jonction a changé, dû à la croissance de l'oxyde natif, nous ne pouvons connaître son épaisseur réelle. C'est pourquoi nous tracerons seulement le courant en fonction du champ électrique dans nos ajustements. Cela ne pose pas de problèmes pour le fit Schottky par exemple. En effet, nous traçons tout d'abord $\ln(J/T^2)$ en fonction de $E^{1/2}$. De par l'élévation au logarithme de la densité de courant, le produit de l'épaisseur par la largeur de la section pourra être extraite et ne représentera qu'une constante additive sur la courbe (19) :

$$\ln\left(\frac{I}{LeT^2}\right) = \ln\left(\frac{1}{eL}\right) + \ln\left(\frac{I}{T^2}\right) \quad (19)$$

La forme du tracé ne changera pas mais que nous n'aurons aucune certitude sur les valeurs en ordonnée. Seul le fit de la pente sera possible tandis que l'ordonnée à l'origine ne pourra être pris en compte, ramenant l'étude à l'évaluation de la constante diélectrique dynamique. Le graphique de la hauteur de barrière ne pouvant être obtenu que par l'ordonnée à l'origine nous ne pourrions obtenir de valeur exacte.

A partir de cette configuration nous avons réalisé un plot Schottky qui est rapporté en Figure 4.40 en traçant $\ln(I/T^2)$ en fonction de $E^{1/2}$. Ce dernier présente une zone linéaire à bas champs ($E < 9 \times 10^6 \text{ V.m}^{-1}$). De cette zone nous avons extrait la valeur de la pente et de la constante dynamique du diélectrique associé. La valeur de la pente est de 1.95×10^{-3} (erreur standard de 5.18×10^{-5}) et la valeur de la constante ϵ_r est de 7.97, ce qui est supérieur à ce que nous avons obtenu précédemment (4.9). Etant donné les incertitudes, le résultat obtenu pour la constante diélectrique reste proche de ce que nous avons calculé précédemment.

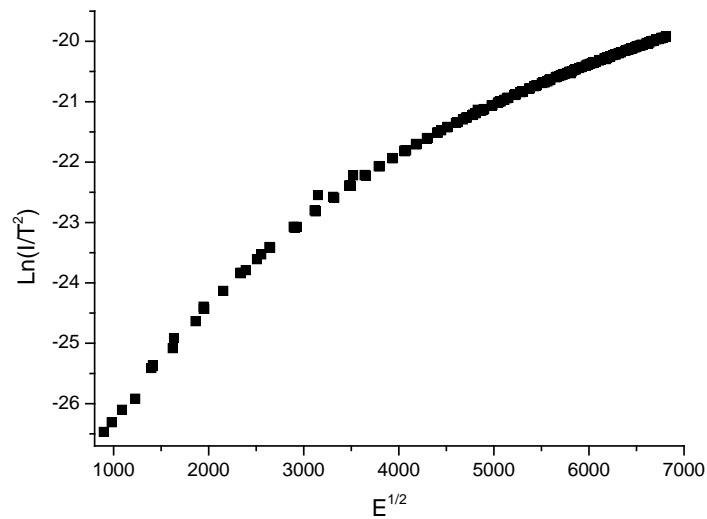


Figure 4.40 : Tracé Schottky de la MIM D3 (NW 4-24) après recuit à 80K

Le deuxième type de courant que nous avons testé est le Pool-Frenkel, qui est visible en Figure 4.41. Le tracé nécessite de représenter $\ln(I/E)$ en fonction de $E^{1/2}$. Ce dernier montre une zone linéaire dans la même gamme de champ électrique que pour le Schottky ($E < 9 \times 10^6 \text{ V.m}^{-1}$). Les valeurs de pente et de constante diélectrique sont les suivantes : Pente = 5.73×10^{-4} (erreur standard de 1.57×10^{-5}) et $\epsilon_r = 92.3$, ce qui est bien plus élevée que celle précédemment trouvée (21.8). Le recuit n'a donc pas amélioré les résultats obtenus sur la conduction par mécanisme Poole-Frenkel.

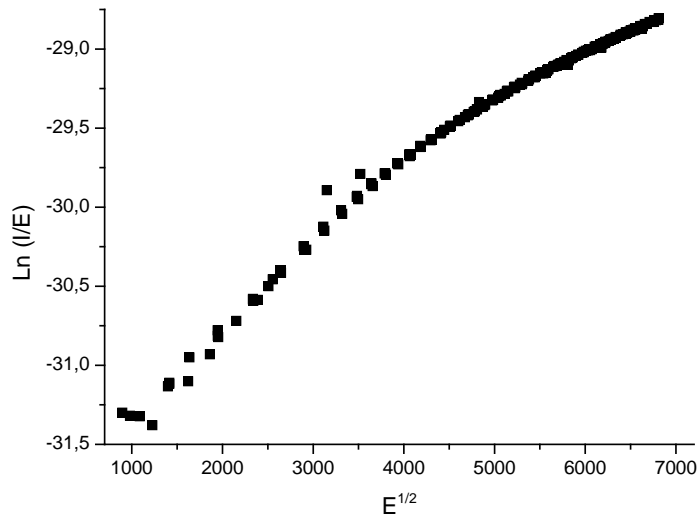


Figure 4.41 : Tracé Poole-Frenkel de la MIM D3 (NW 4-24) après recuit à 80K

Le troisième type de courant ajusté est le courant Fowler-Nordheim avec une représentation de la densité de courant suivante $\ln(I/E^2)$ en fonction de E^{-1} . Le tracé est visible sur la Figure 4.42. Le tracé présente effectivement une droite à haut champ ($E > 20 \text{ MV.m}^{-1}$) mais celle-ci a une pente positive alors qu'elle devrait être négative. En effet, si l'on reprend l'expression de la pente dans le courant Fowler-Nordheim (20) on montre que si la pente est positive alors la hauteur de barrière est négative, ce qui n'aurait pas de sens physique :

$$\text{Pente} = -6.83 \times 10^7 \sqrt{\left(\frac{m_T^*}{m_0}\right)} \phi_B^3 \quad (20)$$

Où m_0 est la masse libre des électrons, m_T^* est la masse tunnel du diélectrique, en général on assume qu'elle est égale à la masse des électrons dans le diélectrique m^* (qui est environ égale à 0.6-0.8 fois m_0 pour le dioxyde de titane [43] et ϕ_B la hauteur de barrière du diélectrique.

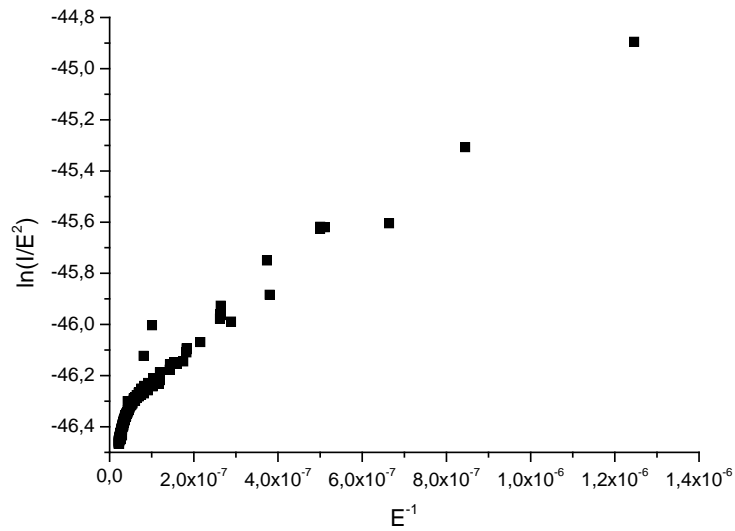


Figure 4.42 : Tracé Fowler-Nordheim de la MIM D3 (NW 4-24) après recuit à 80K

La dernière tentative de fit concerne la conduction par hopping où il suffit de tracer $\ln(I)$ en fonction de E . Ce tracé est visible en Figure 4.43. Nous retrouvons un résultat similaire à ce que nous avons obtenu lors des précédentes mesures en température, soit l'absence de zone linéaire sur le tracé.

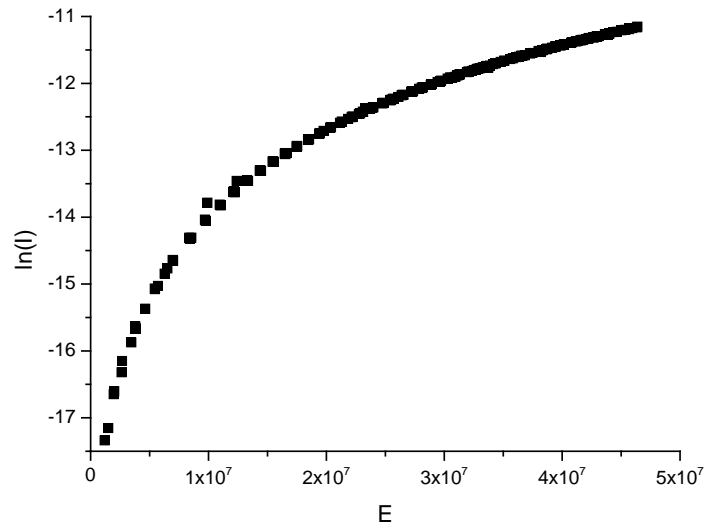


Figure 4.43 : Tracé Hopping de la MIM D3 (NW 4-24) après recuit à 80K

En conclusion, tous les types de transport électronique que nous avons testé ne contrastent pas avec les résultats obtenus avant recuit. En effet, tous les modèles testés précédemment qui n'avait pas été concluants ne le sont toujours pas. Quant à l'émission Schottky, qui était le mécanisme le plus cohérent que nous avons démontré dans les études en température, les mesures montrent un résultat proche de ce que nous avons précédemment obtenu. Nous ne sommes donc pas en mesure de dire que le recuit a eu un autre effet sur le composant que de faire croître plus d'oxyde natif.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons réalisé de nombreuses études concernant les composants MIMs, à la fois électrique, morphologique et structurale.

La première étude concerne la caractérisation sous atmosphère ambiante des jonctions. Nous avons observé que les jonctions réalisées par anodisation AFM se sont élargies sous l'effet d'un important champ électrique, entraînant la diminution du courant traversant la jonction et l'intensité du champ électrique. Le déclenchement de cette transformation irréversible est contrôlé par la densité de courant ou le champ électrique et la puissance dissipée dans la jonction par effet Joule joue également un rôle. Nous avons montré que sa cinétique de réaction est de l'ordre de quelques millisecondes.

L'accroissement de la jonction est dû à l'oxydation de la couche de titane des composants en oxyde de titane de structure rutile. Nous avons pu isoler la source d'oxygène permettant la transformation de la jonction comme étant l'air ambiant par des stress sous vide des composants MIMs. Nous avons pu établir que le mécanisme de transport électronique au sein de la jonction sous atmosphère ambiante, lorsque celle-ci est dans son état initial ou stabilisé, est de la conduction ionique. Ce mécanisme permet l'apport d'anions à l'interface métal/isolant pour déclencher la réaction d'oxydo-réduction du titane. L'apport de matière étant contrôlé par le champ électrique, la quantité d'oxyde produit se réduit à mesure que le champ électrique diminue. De plus, nous avons montré que la quantité de charges nécessaire à l'oxydation de la couche de titane était négligeable devant le mécanisme de transport électronique au sein de la jonction.

La deuxième étude concerne la caractérisation sous vide des jonctions. Nous avons réalisé plusieurs caractéristiques $I(V)$ en fonction de la température et mis en évidence un mécanisme de transport électronique différent que celui observé sous air. D'une part nous avons montré à haut champ

que la caractéristique $I(V)$ des jonctions était majoritairement contrôlée par la contribution d'une résistance série. D'autre part, nous avons testé à bas champs différents types de mécanismes de transport électronique pour ajuster les mesures expérimentales :

- Emission Schottky
- Emission Fowler-Nordheim
- Emission Poole-Frenkel
- Conduction par Hopping
- Conduction limitée par espace de charges

Nous avons montré que les paramètres extraits pour le modèle de l'émission Schottky étaient les plus cohérents avec la littérature avec une constante diélectrique dynamique de 4.97. Toutefois, le modèle Schottky n'était pas complètement adapté aux faibles hauteurs de barrières obtenues à bas champ et à haut champ (<0.04 eV).

Dans la dernière partie de l'étude nous avons essayé d'optimiser les composants MIMs par un dépôt de couche de passivation ou un recuit. La première méthode est un dépôt de couche d'alumine de protection pour éviter l'oxydation de la couche de titane sous atmosphère ambiante. Ce dépôt a permis de ralentir la cinétique de la réaction d'oxydo-réduction et élevé le seuil de tension de déclenchement de la transformation. Toutefois, la MIM n'a pas pu être stabilisé sous atmosphère ambiante, l'épaisseur de la couche de passivation n'ayant peut être pas été suffisante. La deuxième méthode concerne un recuit des composants MIMs dans le but de faire évoluer les propriétés intrinsèques de la MIM. A la suite des mesures faites sous vide en température des composants recuits, nous n'avons pu démontrer aucun contraste important avec les résultats précédents. En effet, les mécanismes de transport qui n'avaient pas pu être prouvés ne le sont toujours pas, et les autres mécanismes de transport comme l'émission Schottky montrent des résultats proches des mesures précédentes. Le recuit a donc majoritairement conduit à accroître la couche d'oxyde natif présente sur les composants MIMs.

4.6 Bibliographie

[1] Clariant, Image reversal photoresist, http://www.microchemicals.com/micro/az_5214e.pdf (consulté le 09/10/2015)

- [2] Zeiss, Axio imager pour la microscopie à lumière polarisée, http://www.zeiss.fr/microscopy/fr_fr/produits/microscopes-optiques/axio-imager-pour-la-lumiere-polarisee.html (consulté le 09/10/2015)
- [3] Moazzami R., Hu C., Shepherd W.H., Electrical characteristics of ferroelectric PZT thin films for DRAM Applications, IEEE Transactions on electron devices, v 39, n 9, pp 2044 (1992)
- [4] Uberuaga B.P., Bai X.M., Defects in rutile and anatase polymorphs of TiO₂: kinetics and thermodynamics near grain boundaries, J. of Phys. : Condens. Matter, v 23, n 435004 (2011)
- [5] Wang Y., Sun H., Tan S., Feng H., Cheng Z., Zhao J., Zhao A., Wang B., Luo Y., Yang J., Hou J.G., Role of point defects on the reactivity of reconstructed anatase titanium dioxide (001) surface, Nature communications, v 4, n 2214 (2013)
- [6] Kim E.J. and Ohki Y., Ionic behavior of dc conduction in polyetheretherketone, IEEE Trans. Dielectr. Electron. Insul., v 2, n 1, pp 74 (1995)
- [7] Boxley C.J., White H.S., Gardner C.E., Macpherson J.V., Nanoscale Imaging of the Electronic Conductivity of the Native Oxide Film on Titanium Using Conducting Atomic Force Microscopy, J. Phys. Chem. B, v 107, n 36, pp 9677 (2003)
- [8] Basame S.B., White H.S., Scanning electrochemical microscopy of native titanium oxide films. Mapping the potential dependence of spatially-localized electrochemical reactions, J. Phys. Chem., v 99, n 44, pp 16430 (1995)
- [9] Hu Y.S., Kienle L., Guo Y.G. and Maier J., High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO₂, Advanced Materials, v 18, pp 1421-1426 (2006)
- [10] La microscopie électronique en transmission, http://micro.icaunais.free.fr/technique_stem.pdf (consulté le 09/10/2015)
- [11] Pointet J., Gonon P., Latu-Romain L., Bsiesy A., Vallée C., Rutile-structured TiO₂ deposited by plasma enhanced atomic layer deposition using tetrakis(dimethylamino)titanium precursor on in-situ oxidized Ru electrode, J. Vac. Sci. Technol. A, v 31, n 01A120 (2014)
- [12] Zhang F., Chan S.W., Spanier J.E., Apak E., Jin Q., Robinson R.D. and Herman I.P., Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis, Applied Physics Letters, v 80, n 1 (2001)

- [13] Fahmi A., Minot C., Silvi B. and Causa M., Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals, *Physical Review B*, v 47, n 18 (1993)
- [14] Du Y., Jumar A., Pan H., Zeng K., Wang S., Yang P. and Wee A.T.S., The resistive switching in TiO₂ films studied by conductive atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy, *AIP Advances*, v 3, n 082107 (2013)
- [15] Waser R. and Aono M., Nanoionics-based resistive switching memories, *Nature materials*, v 6, pp 833-840 (2007)
- [16] Jeong D.S., Thomas R., Katiyar R.S., Scott J.F., Kohlstedt H., Petraru A. and Hwang C.S., Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status, *Rep. Prog. Phys.*, v 75, n 076502 (2012)
- [17] Yang J.J., Pickett M.D., Li X., Ohlberg D.A.A., Stewart D.R. and Williams R.S., Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices, *Nature nanotechnology*, v 3, pp 429-433 (2008)
- [18] Dubois E. and Bubendorff J.L., Kinetics of scanned probe oxidation: Space-charge limited growth, *Journal of Applied Physics*, v 87, n 11 (2000)
- [19] Schmidt T., Martel R., Sandstrom R.L. and Avouris P., Current-induced local oxidation of metal films: Mechanism and quantum-size effects, *Applied Physics Letters*, v 73, n 15 (1998)
- [20] Moore D.K., Cherniak D.J., Watson E.B., Oxygen diffusion in rutile from 750 to 1000 °C and 0.1 to 1000 MPa, *American Mineralogist*, v 83, pp 700 (1998)
- [21] Trémillon B., Durand G., *Electrochimie : lois régissant les processus*, J 1604 1-18 (2000)
- [22] Bedioui F., Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale, *Techniques de l'ingénieur*, P2126 1-22 (1999)
- [23] Ehl R.G., Ihde A.J., Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights, *Journal of Chemical Education*, v 31, n 5 (1954)
- [24] Chiu F.C., Fan S.K., Tai K.C. and Lee J.Y.M., Electrical characterization of tunnel insulator in metal/insulator tunnel transistors fabricated by atomic force microscope, *Applied Physics Letters*, v 87, n 243506 (2005)

- [25] Murphy E.L. and Good R.H., Thermoionic Emission, Field Emission, and the Transition Region, *Physical Review*, v 102, n 6 (1956)
- [26] Richardson O.W., Nobel Lecture, Thermoionic phenomena and the laws which govern them (1929)
- [27] Chiu F.C., Lai C.M., Optical and electrical characterizations of cerium oxide thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v 43, n 075104 (2010)
- [28] Lee J.Y.M., Chiu F.C., and Juan P.C., The application of high dielectric- constant and ferroelectric thin films in integrated circuit technology, *Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices*, v 4, (2009)
- [29] Mohamed S.H., Kappertz O., Leervad Pedersen T.P., Drese R., Wuttig M., Properties of TiO_x coatings prepared by dc magnetron sputtering, *Phys. Stat. Sol.*, v 198, n 1, pp 224 (2003)
- [30] Frenkel J., Letter to the editor, *Physik. Zeits. Der Sowjetunion* (1938)
- [31] Chiu F.C., A review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films, *Advances in Materials Science and Engineering*, v 2014, pp 18 (2013)
- [32] Mott N.F. and Davis E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press, (1979)
- [33] Wright G.T., Mechanisms of space-charge-limited current in solids, *Solid State Electronics*, v 2, pp 165 (1960)
- [34] Murgatroyd P.N., Wills H.H., Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect, v 3, n 2, pp 151 (1969)
- [35] Child C.D., Discharge from hot CaO, *Physical Review (Series 1)*, v 32, n 5 (1911)
- [36] Jaing C.C., Chen H.C., Lee C.C., Effects of Thermal Annealing on Titanium Oxide Films Prepared by Ion-Assisted Deposition, *Optical Review*, v 16, n 3 (2009)
- [37] Yoo D., Kim I., Kim S., Hahn C.H., Lee C., Cho S., Effects of annealing temperature and method on structural and optical properties of TiO₂ films prepared by RF magnetron sputtering at room temperature, *Applied Surface Science*, v 253, pp 3888-3892 (2007)

- [38] Ultratech, Advanced thin films – Fiji, <http://www.cambridgenanotechald.com/advanced-thin-films.shtml> (consulté le 09/10/2015)
- [39] Donachie M.J., Titanium: A technical Guide 2nd Edition, ASM International (2000)
- [40] Fiche Toxicologique 291, Dioxyde de titane, INRS, Edition 2013
- [41] Takagi M., Electron-Diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films, Journal of Physical Society of Japan, v 9, pp 359-363 (1954)
- [42] Schmid U., The impact of thermal annealing and adhesion film thickness on the resistivity and the agglomeration behavior of titanium/platinum thin films, Journal of Applied Physics, v 103, n 054902 (2008)
- [43] Perevalov T.V., Gritsenko V.A., Electronic Structure of TiO₂ Rutile with Oxygen Vacancies: Ab Initio Simulations and Comparison with the Experiment, J. of Experimental and Theoretical Phys., v 112, n 2, pp 310 (2011)

Conclusion générale

Ce travail de thèse concerne l'utilisation du microscope à force atomique pour la réalisation de composants nanoélectroniques. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au processus d'anodisation localisée de couche minces de titane de quelques nanomètres d'épaisseur par microscopie à force atomique. Le but était de s'orienter vers la réalisation de composants nanoélectroniques composés de jonctions métal-isolant-métal (MIM) comme les SETs principalement, mais également les TFETs et les memristors.

Dans un premier temps nous avons travaillé sur les caractéristiques du processus d'anodisation localisée par AFM sur de fines couches de titane de 5nm déposé par évaporation assistée par canon à électrons. Nous avons cherché à comprendre et à évaluer les différents paramètres qui régissent ce processus en les faisant varier indépendamment les uns des autres. Nous avons identifié cinq paramètres ayant un rôle majeur : la tension d'oxydation, la vitesse d'écriture, l'humidité relative, le type de pointes AFM et le mode AFM. Afin d'évaluer l'impact de ces paramètres sur les motifs d'oxydes formés, dans notre cas des lignes d'oxyde, nous avons caractérisé ces derniers par leurs hauteur et leur largeur à mi-hauteur.

Nous avons montré que plus la tension d'oxydation était élevée plus la hauteur des lignes d'oxyde était importante, la largeur de ces dernières restant quasiment constante. Ce paramètre est toutefois limité à une certaine gamme d'utilisation : en effet, si la tension d'oxydation est trop faible ($|V| < 5V$) l'oxydation ne se déclenchera pas et si la tension est trop forte ($|V| > 7V$) nous risquons d'abîmer la couche de métal ou la pointe.

Le deuxième paramètre que nous avons évalué est la vitesse d'écriture des lignes d'oxyde. Nous avons montré que plus la vitesse était importante plus la hauteur des lignes d'oxyde était faible. La largeur des lignes reste quant à elle à peu près constante. Nous n'avons pas observé de limite basse sur la vitesse d'écriture des motifs d'oxyde, par contre nous avons observé qu'il est difficile de monter à des vitesses d'écriture trop élevées ($2\mu m.s^{-1}$) sous peine de ne pas voir les motifs créés.

Dans ces résultats nous observons un résultat divergeant par rapport à la littérature, c'est le fait que la largeur des lignes d'oxyde ne varie pas sous l'influence des paramètres de tension d'oxydation et

de vitesse d'écriture. Nous avons alors montré en jouant sur l'humidité relative dans l'enceinte du microscope que plus le taux d'humidité augmentait plus la hauteur des lignes d'oxyde était importante. Toutefois, la largeur de ces dernières ne variait que très peu avec le taux d'humidité, montrant que dans l'environnement de travail dans lequel nous évoluons présente un taux d'humidité élevé. Ceci implique que les variations de taille du ménisque d'eau formé entre la pointe et la surface ne prévalent pas et ne jouent donc pas sur la largeur des motifs. Cela ne joue toutefois pas sur la largeur des motifs car tant que le ménisque se forme, l'oxydation en hauteur peut se faire. C'est un résultat intéressant car il nous permet de modifier les paramètres d'oxydation sans perte de résolution des motifs d'oxyde.

Les tests sur les différents types de pointes AFM nous ont permis de voir que l'apex de la pointe joue un rôle très important dans la résolution des motifs oxydés. En effet, plus l'apex est large plus les motifs le seront aussi. C'est pour cette raison que nous avons sélectionné les pointes donnant le meilleur rapport d'aspect, des pointes avec revêtement PtSi avec un rayon de courbure de 25 nm. Avec ces pointes nous avons obtenu des lignes d'oxydes d'une hauteur de 2.2 nm et d'une largeur à mi-hauteur de 21 nm.

Les résultats concernant les modes AFM, nous ont permis de comparer le mode contact et le mode semi-contact. Nous avons montré que même si les rapports d'aspect des motifs d'oxyde par ces deux modes sont relativement proches, le mode semi-contact présente de meilleurs résultats.

Ces études nous ont menés à la conclusion que le processus d'anodisation par AFM est dépendant de beaucoup de variables. Ce dernier présente une reproductibilité plutôt faible. En effet, il est parfois difficile de reproduire les exactes mêmes conditions d'une oxydation sur l'autre car la pointe se modifie à chaque utilisation. De plus il est difficile de contrôler exactement le taux d'humidité réel présent sur la surface des échantillons. Nous avons aussi observé que l'oxydation en mode semi-contact a moins de chance de réussite qu'en mode contact. Malgré tout, les structures d'oxydes réalisées sont de résolutions inférieures à la centaine de nanomètres et atteignent même parfois les quelques dizaines de nanomètres sous certaines conditions. L'outil AFM pour l'anodisation de couche métallique est donc un outil très puissant et flexible mais présente de nombreux problèmes de reproductibilité.

Dans un deuxième temps nous avons travaillé à la réalisation et la caractérisation de jonctions métal-isolant-métal sur des composants TLM. Ces jonctions constituées de motifs TLM de titane comportant une ligne transverse de TiO_x réalisée par LAO. La réalisation de ces jonctions a soulevé de nouveau un problème de reproductibilité. En effet, jusque-là nous ne pouvions pas être totalement

certaines que les couches de titane étaient complètement oxydées. Nous avons donc pu nous rendre compte par des caractérisations électriques que certaines jonctions n'étaient pas totalement oxydées car les caractéristiques observées étaient alors linéaires, et ce, même à basse température.

Après avoir résolu ce problème en choisissant de se placer dans des conditions d'oxydation très favorable (haute tension d'oxydation, faible vitesse d'écriture, humidité relative élevée et mode contact), quitte à avoir une résolution plus grossière des motifs d'oxyde, nous avons commencé à stresser électriquement des jonctions sous atmosphère ambiante. Nous nous sommes alors rendu compte que les jonctions se transformaient physiquement sous l'action du champ électrique en s'élargissant grandement. Le résultat de cette transformation est que la résistance de la jonction augmente significativement, entraînant une diminution importante du courant la traversant. De plus, nous avons montré que les courants observés avant la transformation correspondaient à des déplacements d'ions oxygènes dans le diélectrique, c'est à dire du courant ionique. Nous avons alors vu que le déclenchement de la transformation dépendait du champ électrique appliqué aux bornes de la jonction, de la densité de courant traversant la jonction ainsi que de la puissance dissipée dans la jonction, une transformation morphologique irréversible se produisant pour une densité de courant et un champ électrique de l'ordre de $7.10^{10} \text{ A.m}^{-2}$ et 3.10^7 V.m^{-1} .

A l'issu de ces observations des caractérisations par microscopie électronique en transmission, EDX et EELS ont été menées sur des jonctions stressées et non stressés pour obtenir des informations sur leurs propriétés structurales et morphologiques. Nous avons pu nous rendre compte que le titane déposé est amorphe et que l'oxyde formé par anodisation AFM est lui aussi amorphe. Quant à l'élargissement de la jonction, il est composé d'oxyde de titane rutil. Nous avons donc montré que la migration d'ions oxygènes dans la jonction sous atmosphère ambiante entraînait une réaction d'oxydo-réduction à l'interface métal-isolant. Le fait que l'on observe un accroissement de la jonction indique qu'une source d'oxygène est mise à contribution dans cette transformation. Nous avons isolé la source principale comme étant l'oxygène présent dans l'air. En effet, les jonctions stressées sous vide restaient stables et les caractéristiques courant-tension observées ne présentaient plus le même mécanisme de transport électronique que sous atmosphère ambiante.

Nous nous sommes alors concentrés sur les différents mécanismes de transport électronique dans un diélectrique en réalisant des mesures sous vide en température. Nous avons fait apparaître des seuils de courant à basse température que nous avons essayé d'ajuster avec différents mécanismes de transport. Nous avons évalué les modèles suivants : émission Schottky, émission Fowler-Nordheim,

Poole-Frenkel, Hopping ainsi que la conduction limitée par espace de charges. La plupart des modèles à haut champ sont décorrélés des mesures électriques $I(V)$ car à haut champ ils présentaient tous une caractéristique linéaire due à la contribution d'une résistance série. A partir des ajustements nous avons extrait des valeurs de la constante diélectrique dynamique afin de les comparer à la littérature. Nous avons observé que les valeurs extraites pour l'émission Schottky étaient les plus physiques, c'est donc ce mécanisme de conduction qui domine. Nous avons déterminé la gamme de hauteur de barrière qui est comprise entre 10 et 45 meV, ce qui est faible mais néanmoins de l'ordre de grandeur de valeurs rapportées dans la littérature.

Notre dernière étude s'est alors concentrée sur l'optimisation des jonctions par dépôt de couche de passivation et recuit. La première étude a porté sur le dépôt d'une couche de passivation d'alumine (30 nm) afin d'isoler le composant de la source d'oxygène constituée par l'air sous atmosphère ambiante. Après plusieurs mesures électriques nous avons montré que la couche de passivation ralentissait le processus de transformation de la MIM et décalait la tension de seuil déclenchant l'oxydation mais n'empêchait toutefois pas transformation de la MIM. Il serait intéressant de poursuivre dans cette voie mais avec une couche de passivation plus épaisse.

La deuxième étude portait sur le recuit des composants MIMs à 300°C sous azote afin d'essayer d'améliorer les propriétés intrinsèques de la jonction. Nous avons constaté que le recuit entraînait l'augmentation de la résistivité du titane et l'accroissement de la taille de l'oxyde natif présent sur les couches de métal. Après caractérisation électrique sous vide en température nous nous sommes rendu compte que les modèles ne s'ajustaient pas mieux. Seulement la constante diélectrique dynamique extraite pour l'émission Schottky sur les composants recuits reste proche de celle trouvée lors des mesures précédentes.

En conclusion, la méthode d'anodisation par AFM présente des problèmes de reproductibilité mais permet tout de même l'obtention de motifs d'oxyde variés avec une résolution inférieure à la centaine de nanomètres. Une résolution inférieure pourrait être obtenue avec des pointes présentant un plus faible rayon de courbure. Les hauteurs de barrières des jonctions sont toutefois plutôt faible. De plus, les jonctions se comportent comme des résistances lorsqu'elles sont mesurées sous vide à température ambiante.

De ce travail de thèse nous pouvons distinguer trois perspectives de recherche pour de futurs travaux :

- Dans la continuité de nos travaux actuels, nous pourrions chercher à améliorer l'isolation de la MIM vis-à-vis de l'atmosphère ambiante en augmentant l'épaisseur de la couche de passivation. Cela pourrait nous permettre de limiter voire d'éliminer définitivement le phénomène d'électromigration.
- Un autre type d'étude serait d'observer l'impact de la morphologie et de la structure du titane (ex : cristallinité) sur les propriétés de l'oxyde formé par anodisation localisée par AFM.
- Nous avons montré la sensibilité de la MIM sous atmosphère ambiante. Un axe de recherche opposé à celui que nous avons suivi mais néanmoins intéressant serait de chercher à utiliser cette sensibilité à l'air ambiant pour la création de capteur de gaz par exemple².

² Archanjo B.S., Siles P.F., Oliveira C.K.B.Q.M., Baptista D.L., Neves B.R.A., Characterization of Metal Oxide-Based Gas Nanosensors and Microsensors Fabricated via Local Anodic Oxidation Using Atomic Force Microscopy, *Advances in Materials Science and Engineering*, v 2013 (2013)

Contributions scientifiques

Publications :

- Guillaume N., Puyoo E., Le Berre M., Albertini D., Baboux N., Chevalier C., Ayadi K., Grégoire J., Gautier B., Calmon F., Study and characterization of the irreversible transformation of electrically stressed planar Ti/TiO_x/Ti junctions, J. Appl. Phys., v 118, n 144502 (2015)

- Proc. de la Conférence ICQNM (7th Int. Conf. on Quantum, Nano and Micro Technologies):

Nano fabrication of oxide patterns using Atomic Force Microscopy on titanium towards the development of Nano devices (prix du Best Paper Award),

N. Guillaume, E. Puyoo, M. Le Berre, D. Albertini, N. Baboux, B. Gautier, F. Calmon: p. 50-53, ISBN 978-1-61208-303-2

Participation à des congrès (abstracts)

- EUROMAT 2013 (international): Poster

Euromat 2013 (European Congress & Exhibition on Advanced Materials and Processes), Séville, Espagne, 8-13 Septembre 2013: Elaboration by AFM lithography of nanostructured Ti/TiO_x/Ti tunnel junction , N. Guillaume, E. Puyoo, D. Albertini, N. Baboux, M. Le Berre, C. Chevalier, K. El Hajjam, B. Gautier, F. Calmon

- JNTE 2013 (national): Poster

Journées Nationales sur les Technologies Emergentes en micro-nanofabrication, Evian, 21 23 Mai 2013 : Comparison of two conductive AFM probes for the local nano-oxidation of Ti thin films, N. Guillaume, E. Puyoo, D. Albertini, N. Baboux, M. Le Berre, C. Chevalier, K. El Hajjam, B. Gautier, F. Calmon

- ICQNM 2013 (international): Contribution Oral

7th Int. Conf. on Quantum, Nano and Micro Technologies, Barcelone, Espagne, 25-31 Août 2013, Nano fabrication of oxide patterns using Atomic Force Microscopy on titanium towards the development of Nano devices (Best Paper Award), N. Guillaume, E. Puyoo, M. Le Berre, D. Albertini, N. Baboux, B. Gautier, F. Calmon

- JNRDM 2013 (national): Poster

16èmes Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-Nanoélectronique, Grenoble, 10-12 Juin 2013 : Oxydation par AFM de fines couches métalliques pour la réalisation de composants mono-électroniques, N. Guillaume, E. Puyoo, M. Le Berre, D. Albertini, N. Baboux, B. Gautier, F. Calmon

- First French-German Summer School on Noncontact Atomic Force Microscopy, Porquerolles, France, 6-11 Octobre 2013 (international): Poster

Use of Atomic Force Microscopy towards the Development of Nano Devices by Fabricating Oxide Patterns on Titanium thin Film, N. Guillaume, E. Puyoo, D. Albertini, N. Baboux, M. Le Berre, B. Gautier, F. Calmon

- JNRDM 2014 (national): Oral

17èmes Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-Nanoélectronique, Lille, 26-28 Mai 2014: Oxydation locale d'une couche de titane par AFM pour la réalisation de composants mono-électroniques : étude paramétrée de différents modes de types de pointes, N. Guillaume, E. Puyoo, M. Le Berre, D. Albertini, N. Baboux, C. Chevalier, B. Gautier, F. Calmon

- E-MRS 2015 (international) : Poster

E-MRS Spring Meeting 2015, Lille, 11-15 Mai 2015: On the behavior of electrically stressed Ti/TiO_x/Ti junctions fabricated by local anodic oxidation, N. Guillaume, E. Puyoo, M. Le Berre, D. Albertini, N. Baboux, C. Chevalier, B. Gautier, F. Calmon, J. Grégoire, K. Ayadi

Annexe 1 : Calcul et évaluation des barres d'erreurs sur les mesures AFM

Dans cette annexe nous aborderons le calcul et l'évaluation des barres d'erreurs utilisées dans les graphiques sur les mesures AFM du Chapitre 3. La représentation de nos résultats fait appel aux cinq paramètres suivants : tension d'oxydation, vitesse de balayage, humidité relative, largeur de ligne d'oxyde et hauteur de ligne d'oxyde. Seuls ces trois derniers paramètres ont besoin d'une barre d'erreur lors de leur représentation. Nous allons décrire dans cette annexe comment celles-ci ont été évaluées et quelles sont leur valeur.

❖ *Barres d'erreurs sur l'humidité relative*

La valeur des barres d'erreurs a été prise à $\pm 5\%$.

❖ *Barres d'erreurs sur la hauteur des lignes d'oxyde*

La valeur des barres d'erreurs pour la hauteur des lignes d'oxyde est basée sur le RMS mesuré des échantillons « pleine plaque ». Dans notre cas ce dernier est d'environ 0.2nm. En effet, même si la pointe AFM peut entraîner une erreur de mesure de la largeur des lignes d'oxyde dû à la taille de son apex, la hauteur mesurée, elle, n'en souffrira pas. Ceci donne alors une barre d'erreurs sur la hauteur des lignes d'oxyde de 0.2 nm.

❖ *Barres d'erreurs sur la largeur des lignes d'oxyde*

Dans nos expériences, la taille des structures mesurées à l'AFM est souvent plus petite que la taille de la pointe elle-même. Cela peut entraîner des erreurs sur la mesure de la largeur des lignes d'oxyde notamment. Le traitement des images AFM se fait par un logiciel appelé Gwyddion. Ce dernier se basant sur les pixels de l'image pour faire ses traitements et ses mesures il constitue alors une autre source d'erreur.

Pour obtenir les barres d'erreurs des graphiques nous allons donc sommer ces deux sources d'erreurs. Dans un premier temps, l'erreur sur le traitement des images est évaluée à ± 1 pixel, néanmoins, la valeur en nm de ce dernier est dépendante de la taille de l'image effectuée. En effet,

toutes les images AFM sont obtenues à partir de 256 points. Les tailles d'images utilisées dans nos mesures sont 500x500nm et 2x2 μ m. Ceci donne respectivement des erreurs de ± 2 nm et ± 8 nm.

Dans un deuxième temps nous allons évaluer l'erreur relative à la largeur de la pointe. La Figure 2.1 représente schématiquement la rencontre d'une pointe AFM avec une ligne d'oxyde.

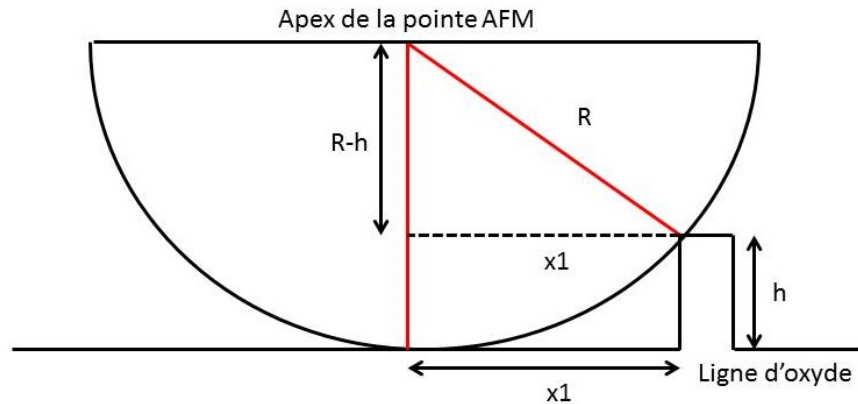


Figure 2.1 : Schéma en coupe de la rencontre d'une pointe AFM avec une ligne d'oxyde

Au moment où l'apex de la pointe touche la ligne d'oxyde, ce dernier va commencer à s'élever en dessinant le profil de la ligne. Or cette mesure va commencer à une distance x_1 du bord réelle de la ligne. Grâce au théorème de Pythagore il est aisé de retrouver cette valeur connaissant le rayon de courbure de la pointe R et la hauteur de la ligne h . Nous avons donc ici la représentation de l'erreur de mesure faite sur la largeur de ligne si nous mesurons la largeur à partir du socle de la ligne. Mais dans les mesures c'est la largeur à mi-hauteur que nous prenons en compte. En reprenant le même principe que sur la Figure 2.1 nous pouvons mesurer une nouvelle distance x_2 sur la Figure 2.2.

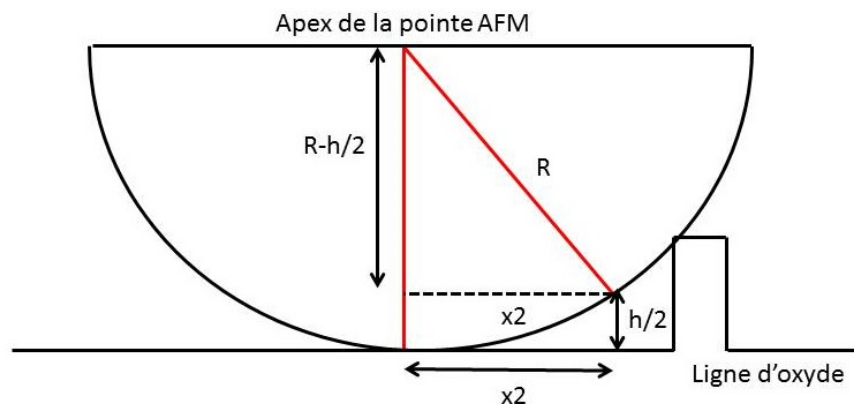


Figure 2.2 : Schéma en coupe de la rencontre d'une pointe AFM avec une ligne d'oxyde

Pour que cette mesure fonctionne il faut faire l'hypothèse que le point de largeur à mi-hauteur se trouve sur la courbure de l'apex. Grâce aux équations suivantes (1), (2) et (3) nous pouvons déterminer l'erreur de mesure faites sur la largeur à mi-hauteur :

$$x_1 = \sqrt{2hR - h^2} \quad (1)$$

$$x_2 = \sqrt{hR - \frac{h^2}{4}} \quad (2)$$

$$\text{Erreur} = x_1 - x_2 \quad (3)$$

En effet, en soustrayant ces deux longueurs x_1 et x_2 nous allons trouver l'erreur de mesure réelle faites sur la largeur à mi-hauteur. Le calcul de ces distances dépend néanmoins de deux paramètres, la hauteur des lignes mesurées et les spécificités des pointes utilisées. Pour la hauteur des lignes nous utiliserons la hauteur maximale mesurée dans nos résultats comme référence. Pour les rayons de courbures nous avons pris les valeurs données par le constructeur, celles-ci sont résumées dans le Tableau 2.1.

Pointes utilisées	Rayon de courbure	Référence
Pointes Ptlr	35nm	[1]
Pointes PtSi	25nm	[2]
Pointes Diamant	100nm	[3]

Tableau 2.1 : Récapitulatif des spécificités des pointes

En sommant les deux sources d'erreurs sur la largeur nous pouvons alors évaluer les barres d'erreurs des graphiques de résultats à propos de la largeur des lignes d'oxyde. Toutefois, la barre d'erreur mesurée n'est pas symétrique de chaque côté. En effet, cette estimation d'erreur de mesure part du principe que l'on mesure une largeur de ligne la plus élevée possible. Par exemple : si l'on mesure une largeur de ligne de 30 nm, que l'erreur relative à l'apex de la pointe est de 10 nm et que la taille de l'image est de 2x2 μm (± 8 nm) alors la largeur réelle de la ligne sera comprise entre 12 et 38 nm.

Références

[1] Nanosensors, PPP-EFM, <http://www.nanosensors.com/PointProbe-Plus-Electrostatic-Force-Microscopy-Ptlr5-Coating-afm-tip-PPP-EFM> (consulté le 09/10/2015)

[2] Nanosensors, PtSi-FM, <http://www.nanosensors.com/Platinum-Silicide-Probes-Force-Modulation-Mode-PtSi-FM> (consulté le 09/10/2015)

[3] NT-MDT, DCP20, <http://www.ntmdt-tips.com/products/view/dcp20> (consulté le 09/10/2015)

FOLIO ADMINISTRATIF

THÈSE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

NOM : GUILLAUME	DATE de SOUTENANCE : 14/12/2015
Prénoms : Nicolas	
TITRE : Vers la réalisation de composants nanoélectroniques métalliques par anodisation localisée par AFM	
NATURE : Doctorat	Numéro d'ordre : 2015ISAL0127
Ecole doctorale : EEA ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE	
Spécialité : Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser	
<p>RESUME : Ce travail de thèse se compose de deux parties : tout d'abord nous avons caractérisé sur le plan morphologique des motifs de TiO_x réalisés par anodisation localisée par AFM (LAO) dans des couches pleines plaques de 5 nm de titane. Nous avons étudié l'influence de la tension d'oxydation, de la vitesse de balayage de la pointe AFM, de l'humidité relative de l'environnement, du mode AFM (contact ou intermittent) et du type de pointe. Les motifs les plus fins atteignent une largeur à mi-hauteur de 21 nm pour 2.2 nm de hauteur, ils sont obtenus avec une pointe PtSi utilisée en mode intermittent sous une tension de polarisation de -7V, une vitesse de balayage de $0.4 \mu\text{m.s}^{-1}$ et dans environnement comportant une humidité de 43%. La deuxième partie de notre travail a été consacrée à l'élaboration et à la caractérisation de jonctions planaires MIM $\text{Ti/TiO}_x/\text{Ti}$. Ces jonctions sont des motifs TLM de titane comportant une ligne transverse de TiO_x réalisée par LAO. Lorsque les jonctions sont stressées électriquement sous air, une transformation morphologique irréversible se produit pour une densité de courant et un champ électrique atteignant de l'ordre de $7.10^{10} \text{ A.m}^{-2}$ et 3.10^7 V.m^{-1} respectivement. Des analyses chimiques et structurales basées sur la microscopie électronique à transmission ont montré que la ligne initiale de TiO_x amorphe s'était considérablement élargie et est constituée d'une zone de TiO_x cristallin. Cette transformation peut être évitée en appliquant le stress électrique sous vide. Enfin des mesures électriques en température ont permis d'élucider les mécanismes de conduction : émission Schottky sous vide et conduction ionique sous air.</p>	
MOTS-CLÉS : AFM, Titane, Anodisation, Couches minces, Résistivité, Transport électronique	
Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire INL Lyon	
Directeur de thèse: Maître de Conférences, Martine LE BERRE	
Président de jury : BOUSSEY Jumana	
Composition du jury :	
BOUSSEY Jumana, RESSIER Laurence, VALLEE Christophe, CALMON Francis, LE BERRE Martine, PUYOO Etienne	